

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÚLIO CÉSAR ZAUPA

DESEMPENHO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO DA LIGA ALUMÍNIO-70%
ZINCO-30% ASPERGIDO SOBRE AÇO CARBONO 1020

CURITIBA

2020

JÚLIO CÉSAR ZAUPA

DESEMPENHO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO DA LIGA ALUMÍNIO-70%
ZINCO-30% ASPERGIDO SOBRE AÇO CARBONO 1020

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

Coorientador: Prof. Dr. José Maurílio da Silva

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

Z39d

Zaupa, Júlio César

Desempenho anticorrosivo do revestimento da liga alumínio -70% zinco -30% aspergido sobre aço carbono 1020 [recurso eletrônico] / Júlio César Zaupa. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE, 2020.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

Coorientador: José Maurílio da Silva.

1. Aspersão térmica. 2. Alumínio. 3. Zinco. I. Universidade Federal do Paraná. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortés. III. Silva, José Maurílio da. IV. Título.

CDD: 671.734

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de JULIO CESAR ZAUPA intitulada: **Desempenho anticorrosivo do revestimento da liga alumínio 70%/» zinco 30% aspergido sobre aço carbons 1020.**, sob orientação do Prof. Dr. RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Outubro de 2020.

RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

OSCAR REIS JUNIOR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

CESAR EDIL DA CPA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos docentes do PIPE, especialmente ao meu professor orientador Dr. Ramon Paredes, pela sua confiança e dedicação ao trabalho, além do auxílio nos momentos difíceis.

Ao professor José Maurílio da Silva pelo apoio na orientação.

Aos meus pais, pelo incentivo e segurança para seguir em frente em todas as etapas.

Ao meu tio, Aurélio Elias Rezik, por me ensinar o dom do amor ao próximo.

À minha esposa, Juliana Caroline Teixeira Zaupa, pelo apoio e companheirismo ao longo desta caminhada.

RESUMO

Os pés das torres das linhas de transmissão elétrica são frequentemente construídos em aço galvanizado e estão sujeitos às mesmas condições de corrosão de outras instalações metálicas enterradas, tais como adutoras, oleodutos, gasodutos e as tubulações de um modo geral. A gravidade desta corrosão é determinada pelo nível de agressividade do solo. A galvanização das estruturas de aço dos pés das torres (infraestrutura) e dos elementos estruturais acima do nível do solo (superestrutura) confere, normalmente, proteção razoável contra a corrosão pelo solo por vários anos, mas quando as torres se encontram em solos altamente corrosivos, ou onde exista aterramento elétrico ou contrapesos construídos com cobre nu, a galvanização torna-se ineficiente muito antes da torre alcançar o final do seu período econômico de vida. Visando contribuir na identificação de alternativas de proteção contra corrosão mais eficazes, o desempenho do revestimento anticorrosivo da liga Al-70% Zn-30%, aplicado por aspersão térmica sobre o aço carbono 1020 foi avaliado por intermédio de ensaios eletroquímicos (resistência de polarização linear e pela aplicação da potenciodinâmica catódica ou técnica de Tqafel). O revestimento também foi estudado em laboratório pela caracterização microestrutural por intermédio de técnicas de superfície na análise da espessura, fração de área de óxidos e poros (microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, "MEV", análise de composição química por fluorescência de Raios-X "EDX" e microanálise de energia dispersiva "EDS"). Para efeito de comparação foram utilizados revestimentos de zinco e alumínio aplicados pelo mesmo método sobre o mesmo tipo de substrato. A liga Al-70% Zn-30% revelou-se superior aos revestimentos de zinco e de alumínio na proteção do aço aplicados isoladamente, comprovando um efeito sinérgico dos metais componentes da liga, isto é, somou-se a proteção catódica oferecida pelo zinco à proteção por barreira oferecida pelo alumínio. Na sequência de desempenho, o revestimento de zinco puro mostrou-se melhor que o revestimento de alumínio puro.

Palavras-chave: Aspersão térmica. Alumínio. Zinco. Liga AlZn. Técnicas eletroquímicas.

ABSTRACT

The lines electric transmission towers feet are frequently built by steel galvanized and they are subject to corrosion. In addition, pipelines in a general way suffer corrosion. The gravity of this corrosion is determined by the level of soil aggressiveness. The structures of galvanized steel, usually, reasonable protection against the soil corrosion for several years, but when the you are localized in highly aggressiveness soils, or when exists copper as earthing systems, the steel galvanized becomes a lot inefficient before and the tower not reach life period desirable. As a contribution to the identification of more effective corrosion protection alternatives for equipments and structures exposed in atmospheric environments, the performance of a flame-sprayed Al-70% Zn-30% alloy coated carbon steel sheet was evaluated using electrochemical tests as catodic potentiodynamic or Tafel technique. The product was characterized in laboratory through surface technique, physics and chemistries tests and electrochemistry technical. For surface technique characterization for coating, it was used the optic microscopy, EDS and diffraction X ray. For comparison purpose carbon steel sheets coated a similar way with zinc and aluminum, were also submitted to these testes. To protect steel the Al-70% Zn-30% alloy coating behaved better than the two other coatings, corroborating the synergic effect of alloy components, i.e., the cathodic protection provided by zinc is added to the barrier protection provided by aluminum.

Keywords: Thermal aspersion. Aluminum. Zinc. Zinc aluminum alloy. Electrochemistries techniques.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA (SEP)	25
FIGURA 2 - PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA (SEP)	26
FIGURA 3 - TORRE DE TRANSMISSÃO ELÉTRICA.....	27
FIGURA 4 - PROCESSO DE FORMAÇÃO DE CAMADAS DEPOSITADAS POR ASPERSÃO TÉRMICA	38
FIGURA 5 - FUNCIONAMENTO DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA FLAME SPRAY (PÓ)	41
FIGURA 6 - RELAÇÃO DE POTENCIAL COM O LOG I PARA UM PROCESSO CORROSIVO	68
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL VS PH PARA O SISTEMA: A) ALUMÍNIO-ÁGUA, B) ALUMÍNIO EM ÁGUA CONTENDO $10^{-1}M$ DE SULFATO DE ALUMÍNIO À $25^{\circ}C$	72
FIGURA 8 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL VS PH PARA O SISTEMA: A) ZINCO-ÁGUA, B) ZINCO EM ÁGUA CONTENDO GÁS CARBÔNICO E $10^{-5}M$ DE ÁCIDO CARBÔNICO À $25^{\circ}C$	73
FIGURA 9 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al	74
FIGURA 10 - DIAGRAMA DE FASE METAESTÁVEL DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al	76
FIGURA 11 - DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS UTILIZADOS.....	79
FIGURA 12 - UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NOS CUPONS METÁLICOS TIPO CHAPAS	80
FIGURA 13 - CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA TRABALHAR COM CHAPA E MEDIÇÃO DO E_{REP} COM O TEMPO.....	81
FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR.....	82
FIGURA 15 - CAIXA PADRÃO USADA NA OBTENÇÃO DA RESISTIVIDADE MÍNIMA	85
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO DE ZINCO (FASE HEXAGONAL) ANTES DA ASPERSÃO. AS LINHAS PRETAS REFEREM-SE AOS	

	DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS AZUIS REFEREM-SE AOS PICOS DE DIFRAÇÃO DO ZINCO (000-87-0713ZN).....	96
FIGURA 17 -	DIFRATOGRAMA DOS COMPÓSITOS DE ALUMÍNIO E ZINCO ANTES DA ASPERSÃO. AS LINHAS AZUIS REFEREM-SE AO ZN (000-87-0713ZN). AS LINHAS VERDES REFEREM-SE AOS PICOS DE DIFRAÇÃO DO AL (000-04-0879AL2O3).....	97
FIGURA 18 -	RESULTADOS ELETROQUÍMICOS DO AÇO, do Zn ASPERGIDO, do Al ASPERGIDO E DO AlZn ASPERGIDO NO SOLO ER 23 ($\rho_{min}=25\Omega\text{ m}$; pH=6,67; $E_{redox}=435\text{ mV}$, $E_{repAço}=-730\text{ mV}$)	105

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CONDIÇÕES DE JATEAMENTO DOS CORPOS DE PROVAS ESTUDADOS.....	78
QUADRO 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO FS UTILIZADOS DURANTE A APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	80
QUADRO 3 – RESULTADO DA GRANULOMETRIA SIMPLES	83
QUADRO 4 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA SIMPLES	84
QUADRO 5 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO ÍNDICE DE VAZIOS	85
QUADRO 6 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA RESISTIVIDADE MÍNIMA	86
QUADRO 7 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA PORCENTAGEM DE ÁGUA NO PONTO DE RETENÇÃO	87
QUADRO 8 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO PH	88
QUADRO 9 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO POTENCIAL DE REPOUSO OU POTENCIAL ESTRUTURA/SOLO	88
QUADRO 10 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE HAVER BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO NO SOLO COM BASE NO POTENCIAL REDOX	89
QUADRO 11 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CORROSIVIDADE DE SOLOS COM BASE NA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO	89
QUADRO 12 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE CLORETOS	91
QUADRO 13 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE SULFATOS	92
QUADRO 14 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO ER 23 BASEADO NA LITERATURA.....	94
QUADRO 15 – CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DO REVESTIMENTO	95

QUADRO 16 – RESULTADOS DA MICROANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA DOS COMPÓSITOS DEPOIS DA ASPERSÃO	98
QUADRO 17 – RESUMO DOS PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS	99
QUADRO 18 – RESUMO DOS PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS	100
QUADRO 19 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO.....	102
QUADRO 20 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAR OS SOLOS COM BASE NA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE CORRENTE	102
QUADRO 21 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO E DO AÇO REVESTIDO (MATERIAIS NOVOS)	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO	31
TABELA 2 – PROPRIEDADES DE LIGAS DE ALUMÍNIO	32
TABELA 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SOLO ER 23	93
TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO ER 23 BASEADO NA LITERATURA.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

E_{oc}	- Potencial de circuito aberto
E_{rep}	- Potencial de repouso
β_a	- Inclinação de Tafel anódico
β_c	- Inclinação de Tafel catódico
I_a	- Corrente anódica
I_c	- Corrente catódica
e_a	- Exponencial anódico
e_c	- Exponencial catódico
I_{Apl}	- Corrente aplicada
E_{corr}	- Potencial de corrosão
ΔE	- Variação do potencial para uma dada corrente aplicada
I_{corr}	- Corrente de corrosão
η_a	- Sobretenção anódica
η_c	- Sobretenção catódica
R_{pl}	- Resistência de polarização linear
\mathcal{E}_{Fe}	- Equivalente eletroquímico do ferro
E_m	- Equivalente molar
B	- Coeficiente de Stern & Geary
K_{SG}	- Constante de Stern & Geary
F	- Constante de Faraday
A	- Ampere

g	- Grama
C	- Coulomb
s	- Segundos
R_{tc}	- Resistência à transferência de carga
R_{Ω}	- Resistência Ohmica
C_{DC}	- Capacitância da dupla camada
V_a	- Velocidade de varredura anódica
V_c	- Velocidade de varredura catódica
I_{cap}	- Corrente no capacitor
I_t	- Corrente total
I_r	- Corrente no resistor
R_s	- Resistência da solução
R_{CE}	- Resistência do contra eletrodo
Z_w	- Impedância de Warbur
e_a	- Exponencial anódico
e_c	- Exponencial catódico
I_a	- Corrente anódica
I_c	- Corrente catódica
I_{corr}	- Corrente de corrosão
i_{corr}	- Densidade de corrente de corrosão
T_x	- Taxa de corrosão
R	- Constante dos gases ideais
α_n	- Coeficiente de transferência de carga
N	- Número de oxidação da espécie eletroativa
A_{ET}	- Área do eletrodo de trabalho

CE	- Contra eletrodo (eletrodo auxiliar de platina)
e^-	- Carga de um elétron
E	- Potencial de um eletrodo em relação a uma referência
ER	- Eletrodo de referência
ET	- Eletrodo de trabalho
ECS	- Eletrodo de referência de calomelano saturado
E_i	- Potencial inicial
E_f	- Potencial final
mm	- Milímetro
cm	- Centímetro
μm	- Micrometro
h	- Hora
min	- Minutos
i_{p-IR}	- Densidade de corrente de proteção com Queda Ôhmica
mV	- Milivolts
mV/s	- Milivolts por segundos
ENH	- Eletrodo de referência normal de hidrogênio
f	- F/RT
i	- Densidade de corrente
i^0	- Densidade de corrente de troca
i^0_f	- Densidade de corrente de troca no interior do filme
i^0_d	- Densidade de corrente de troca de dissolução
i_d	- Densidade de corrente de dissolução
i_p	- Densidade de corrente de proteção
i_i	- Densidade de corrente inicial
Ox	- Espécies oxidadas em solução

q	- Densidade de carga
Red	- Espécies reduzidas em solução
R	- Constante dos gases (3,314 J/mol*K)
T	- Temperatura absoluta (K)
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius
v	- Velocidade de varredura
v_a	- Velocidade de varredura anódica
v_c	- Velocidade de varredura catódica
XPS	- Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x
W	- Espessura da camada de carga espacial
α	- Coeficiente de proporcionalidade
$\alpha_{M/f}$	- Coeficiente de transferência de carga na interface metal/filme
α_f	- Coeficiente de transferência de carga no interior do filme
$\alpha_{f/s}$	- Coeficiente de transferência de carga na interface filme/solução
η	- Sobrepotencial em uma fase ou interface
$\eta_{M/f}$	- Sobrepotencial na interface metal/filme
η_f	- Sobrepotencial no interior do filme
$\eta_{f/s}$	- Sobrepotencial na interface filme/solução
$\Delta\phi$	- Diferença de potencial interno em uma fase ou interface
$\Delta\phi^e$	- Diferença de potencial interno de equilíbrio
$\Delta\phi_i$	- Diferença de potencial interno polarizado
$\Delta\phi_{M/f}$	- Diferença de potencial na interface metal/filme
E_{on}	- Potencial em condições de circuito fechado
E_{off}	- Potencial em condições de circuito aberto

E_{redox}	- Potencial redox
CR_{H_2O}	- Capacidade de retenção de água em porcentagem
ST_{H_2}	- Sobretensão do hidrogênio
cm^2	- Centímetro ao quadrado
m^2	- Metro ao quadrado
Ω	- Ohm
ρ	- Resistividade
ρ_{min}	- Resistividade mínima
$E_{\text{Estac}, I=0}^{H_2 / H^+}$	- é o potencial estacionário quando a corrente externa é zero
$E_{\text{Estac}, P., I=0}^{H_2 / H^+}$	- é o potencial estacionário padrão quando a corrente externa é zero, isto é, potencial estacionário quando a corrente externa é zero e quando está sob as condições padrões. Por convenção o seu valor numérico é zero
$E_{\text{Estac}, I=0}^{H_2 / H^+}(AgCl)$	- é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata
$E_{\text{Estac}, P., I=0}^{H_2 / H^+}(H_2)$	- é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de hidrogênio
$E(H_2)/(Ag / AgCl)$	- é o potencial do eletrodo de hidrogênio em relação ao eletrodo de Ag/AgCl
$E_{\text{Estac}, I=0}^{Fe / Fe(II)}$	- é o potencial estacionário da reação anódica do aço quando a corrente externa é zero
$E^{Fe / Fe(II)}$	- é o potencial eletroquímico da reação anódica do aço para uma dada corrente
$i_{Fe / Fe(II)}^0$	- é a densidade de corrente de troca da reação anódica quando se está nas condições estacionárias com corrente externa zero e nas condições padrões

i_a	- Corrente anódica
$E_{Estac, I=0}^{H_2 / H^+}$	- é o potencial estacionário da reação catódica de redução do hidrogênio quando a corrente externa é zero
E^{H_2 / H^+}	- é o potencial eletroquímico da reação catódica de redução do hidrogênio para uma dada corrente
i_{H_2 / H^+}^0	- é a densidade de corrente de troca da reação catódica de redução do hidrogênio quando se está nas condições estacionárias com corrente externa zero e nas condições padrões
i_c	- Corrente catódica
ϕ	- Potencial aplicado
i_t	- Densidade de corrente total
i_L	- Densidade de corrente limite da redução do oxigênio no transporte de massa
$\phi_{Fe / Fe^{2+}}$	- Potencial do eletrodo de ferro
$\beta_{Fe / Fe^{2+}}$	- Inclinação de Tafel para o eletrodo de ferro
ϕ_{H_2 / H^+}	- Potencial do eletrodo de hidrogênio
β_{H_2 / H^+}	- Inclinação de Tafel para o eletrodo de hidrogênio
ϕ_{O_2 / OH^-}	- Potencial do eletrodo de oxigênio
β_{O_2 / OH^-}	- Inclinação de Tafel para o eletrodo de oxigênio
γ	- Fase gama no diagrama de esfriamento da liga Zn-Al
i_{rep}	- Densidade de corrente no potencial de repouso

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 JUSTIFICATIVA	23
1.2 OBJETIVOS	24
1.2.1 Objetivo geral	24
1.2.2 Objetivos específicos.....	24
2 REVISÃO DE LITERATURA	25
2.1 SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA	25
2.1.1 Sistemas de transmissão elétrica.....	27
2.1.1.1 Elementos estruturais usados em torres de transmissão	28
2.1.1.2 Aço	29
2.1.1.3 Alumínio e suas ligas.....	30
2.1.1.4 Zinco e suas ligas	33
2.1.1.5 Propriedades na indústria elétrica	34
2.1.1.5.1 Propriedades mecânicas	34
2.1.1.5.2 Propriedades químicas	35
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS DEPÓSITOS DE MATERIAIS METÁLICOS.....	35
2.2.1 Galvanização ou imersão a quente com zinco	36
2.2.2 Aspersão térmica	37
2.2.2.1 Aspectos gerais	37
2.2.2.2 Processos de aspersão térmica.....	39
2.2.2.2.1 Aspersão por chama.....	39
2.2.2.2.2 Aspersão por HVOF	39
2.2.2.3 Preparação da superfície para aspersão térmica	41
2.2.2.3.1 Limpeza do substrato	41
2.2.2.3.2 Rugosidade do substrato	42
2.2.2.3.3 Pré-aquecimento do substrato.....	42
2.2.2.4 Características e propriedades dos revestimentos depositados.....	43
2.2.2.4.1 Aderência	44
2.2.2.4.2 Porosidade	45
2.2.2.4.3 Óxidos	45
2.2.2.5 Substrato	46
2.2.2.6 Revestimentos	47

2.3 CORROSÃO E TIPOS DE CORROSÃO.....	47
2.3.1 Proteção contra corrosão	49
2.3.1.1 Proteção galvânica contra corrosão	50
2.3.2 Aspectos fundamentais da corrosão pelo solo	50
2.3.2.1 Estrutura geotécnica do solo	52
2.3.2.2 Acidez total e pH.....	54
2.3.2.3 Potencial redox do solo	56
2.3.2.4 Ânions carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos.....	56
2.3.2.5 Aspectos físico-químicos do solo.....	57
2.3.2.6 Avaliação da agressividade do solo.....	60
2.3.2.6.1 Critério da sobretensão do hidrogênio.....	61
2.3.2.6.2 Índice de TrabANELLI ou Steinrath	63
2.3.2.6.3 Critério de Starkey e Wight.....	63
2.3.2.6.4 Critério de Booth.....	63
2.3.2.6.5 Critério de Girard	64
2.3.2.6.6 Critério de Stratfull	64
2.3.2.6.7 Critério normalizado pelo departamento de transporte USA	64
2.3.3 Corrosão e caracterização eletroquímica	65
2.3.3.1 Aspectos fundamentais das técnicas eletroquímicas	65
2.3.3.1.1 Potencial de eletrodo	65
2.3.3.1.2 Potencial de repouso	66
2.3.3.1.3 Polarização	67
2.3.3.1.4 Parâmetros eletroquímicos (potencial de repouso)	68
2.3.3.1.5 Parâmetros eletroquímicos (resistência de polarização linear)	68
2.3.3.1.6 Parâmetros eletroquímicos de Tafel	69
2.4 CENÁRIO CIENTÍFICO: ASPERSÃO TÉRMICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO	71
2.4.1 Alumínio	71
2.4.2 Zinco.....	72
2.4.3 Liga de AlZn	73
2.4.3.1 Microestrutura dos revestimentos da liga Zn-Al.....	73
2.4.3.1.1 Microestrutura dos revestimentos da liga Zn-Al obtidos por aspersão térmica	75
3 MATERIAL E MÉTODOS	78

3.1 ASPERSÃO TÉRMICA.....	78
3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	80
3.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR	81
3.4 TÉCNICA DE TAFEL.....	83
3.5 ENSAIOS GEOTÉCNICOS	83
3.5.1 Granulometria simples.....	83
3.5.2 Índice de vazios.....	84
3.6 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	85
3.6.1 Curva de resistividade em função de água adicionada	85
3.6.2 Capacidade de retenção de água	87
3.6.3 PH do solo	87
3.6.4 Potencial de repouso.....	88
3.6.5 Potencial redox.....	88
3.6.6 Sobretensão do hidrogênio	89
3.7 DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS NO SOLO ESTUDADO.....	89
3.7.1 Carbonatos e bicarbonatos	90
3.7.2 Cloretos.....	90
3.7.3 Sulfatos	91
3.8 CLASSIFICAÇÃO DA AGRESSIVIDADE DE SOLOS A PARTIR DE CRITÉRIOS DE CORROSIVIDADES EXISTENTES NA LITERATURA	92
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	95
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR TÉCNICAS DE SUPERFÍCIE.....	95
4.1.1 Aderência por dobramento	95
4.1.2 Difratomia de raio x (drx)	96
4.1.3 Microscopia dos revestimentos (MEV)	97
4.1.4 Microanálise de energia dispersiva (EDS).....	98
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	
100	
4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS ELETROQUÍMICOS PARA AMOSTRAS REVESTIDAS.....	103
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS.....	110

APÊNDICE 1 – OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR DO AÇO NOVO EM SOLO ER 23	116
---	------------

1 INTRODUÇÃO

Apesar de um grande número de trabalhos, que utilizam técnicas eletroquímicas para caracterizar revestimentos superficiais sobre metais, terem sido publicados recentemente, os resultados obtidos ainda não são conclusivos e, quando o ferro ou aço estão enterrados no solo os resultados são ainda mais desapontadores devido aos muitos fatores envolvidos nos processos corrosivos. Explicações posteriores são relativamente fáceis para os pesquisadores especializados, após notado o acidente, pode-se dizer com certa facilidade o que aconteceu naquele caso particular. Mas o problema prático fundamental, que todos os pesquisadores procuram, é prever a “priori”, quais problemas podem ocorrer. Para isso, necessita-se maiores avanços no entendimento da caracterização de revestimentos superficiais sobre materiais metálicos imersos em solos.

O uso de revestimentos metálicos para a proteção anticorrosiva de equipamentos e estruturas metálicas está bastante difundido, pois oferecem efetiva proteção ao substrato, garantindo um maior tempo de vida útil a um custo relativamente baixo quando comparado com o dos revestimentos orgânicos.

Os processos de aplicação economicamente viáveis e mais comumente utilizados para se obter revestimentos com bom desempenho, são os de imersão à quente e os de aspersão térmica, sendo o zinco o metal largamente utilizado. Este metal, que tem sido aplicado sobre aço desde o século passado, apresenta como principal característica uma excelente capacidade de proteger catodicamente o substrato em falhas no revestimento. A principal limitação é o seu desempenho em atmosferas industriais, nas quais a taxa de dissolução do zinco é elevada, o que determina uma proteção anticorrosiva de curta duração.

O alumínio tem sido utilizado comercialmente como revestimento, oferecendo como principal vantagem com relação ao zinco uma excelente proteção por barreira ao substrato. Entretanto não consegue dar proteção catódica satisfatória ao substrato dentro das falhas no revestimento, pois a película de óxido passiva que o reveste é altamente isolante.

Tendo em vista as boas características de cada um destes metais é que foram desenvolvidas diversas ligas de Al-Zn para o revestimento do aço, com um desempenho anticorrosivo superior ao dos metais aplicados individualmente.

O processo de aspersão térmica apresenta algumas vantagens com relação ao processo de imersão à quente, sendo as mais importantes a possibilidade de ser executado em campo sobre peças de qualquer dimensão, não existindo limite na espessura de camada a ser aplicada. Outra vantagem é o revestimento poder constituir-se numa eficiente base para tratamentos posteriores por pintura. Como principais desvantagens destacam-se a natureza porosa do revestimento e a dificuldade em se obter uma espessura uniforme.

Desta forma, o objetivo principal do presente trabalho foi estudar os revestimentos superficiais de aspersão térmica de zinco e alumínio, por intermédio de técnicas eletroquímicas. Uma vez que, o entendimento do comportamento destes revestimentos superficiais que se formam nos diferentes meios corrosivos, será fundamental para se tentar relacionar os dados de laboratório com os dados de campo.

Desta forma, para um melhor entendimento desta dissertação, seguir-se-á a seguinte programação:

No item 2, será apresentada a revisão de literatura, importante para a compreensão do trabalho desenvolvido.

No capítulo 3, serão descritos os materiais e métodos experimentais utilizados na execução dos trabalhos.

No capítulo 4, serão apresentados os resultados experimentais e discussões relacionadas com as diferentes técnicas utilizadas.

No capítulo 5, serão apresentadas as considerações finais obtidas, além das referências bibliográficas e trabalhos futuros.

1.1 JUSTIFICATIVA

O setor elétrico brasileiro apresenta uma grande importância no desenvolvimento econômico nacional, pois todas as atividades produtivas fazem uso de energia elétrica. A infraestrutura de transmissão de energia elétrica é composta basicamente por torres e estações. A corrosão e consequente degradação destas estruturas provocam perdas econômicas e interrupções no transporte de energia. Desta forma, os processos corrosivos diminuem o tempo de vida útil da infraestrutura de transmissão. Diante desta situação, esta pesquisa ocupou-se do estudo de uma liga composta por alumínio e zinco depositada sobre perfis de aço

carbono, afim de reduzir os processos corrosivos que degradam os elementos estruturais das torres de transmissão, ampliando assim, seu tempo de vida útil e reduzindo os custos incidentes sobre o sistema elétrico nacional.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudar, por intermédio de técnicas eletroquímicas, os revestimentos superficiais de alumínio e zinco depositados por aspersão térmica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Depositar e caracterizar revestimentos de Al;
- Depositar e caracterizar revestimentos de Zn;
- Depositar e caracterizar revestimentos de Al e Zn;
- Comparar o desempenho dos revestimentos depositados, via técnica eletroquímica, pela análise das taxas de corrosão.

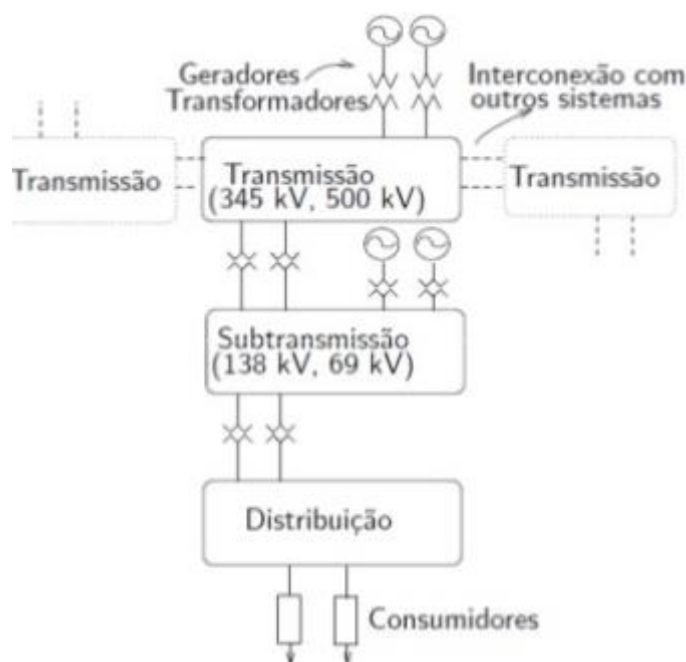
2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste item será abordado o arcabouço teórico vinculado ao tema deste trabalho, baseado em livros técnicos mais utilizados em suas respectivas áreas e artigos científicos, que possibilite um nível mínimo e abrangente dos conteúdos mais relevantes para o entendimento desta dissertação.

2.1 SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA

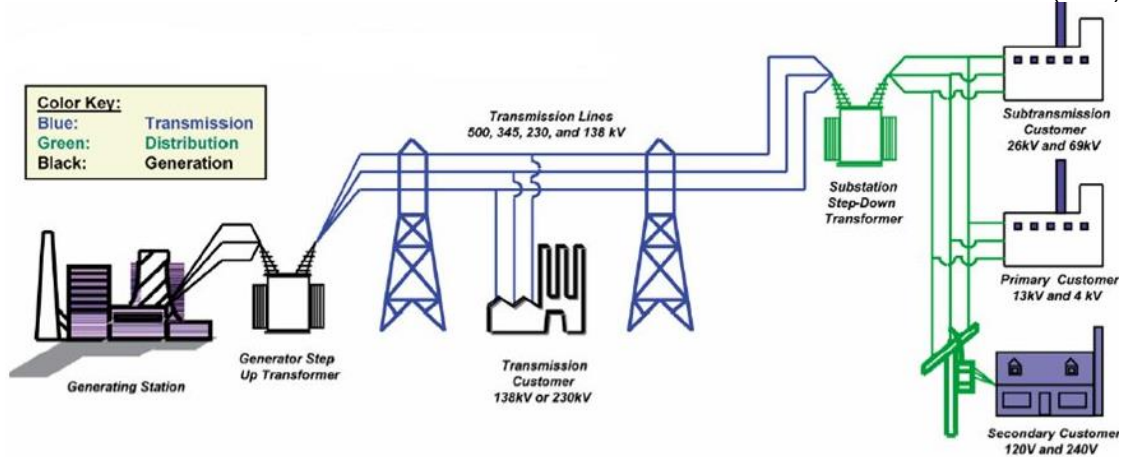
Ao conjunto formado por unidades geradoras de eletricidade, torres e linhas de transmissão (transporte) e na sequência postes e linhas de distribuição elétrica, denomina-se, segundo Monticelli (2003), de Sistema Elétrico de Potência (SEP). A este conjunto de estruturas e equipamentos elétricos pertencem, também, dispositivos que podem elevar ou diminuir a tensão elétrica da energia transportada, comumente chamados de transformadores elevadores ou abaixadores de tensão. Portanto, ao agrupamento de infraestrutura necessária para transformar e transportar a eletricidade, desde as usinas geradoras até as unidades consumidoras, definiu-se como Sistema Elétrico de Potência. Para melhor visualização dos principais componentes de um SEP, observar as FIGURAS 1 e 2.

FIGURA 1 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DE UM SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA (SEP)



FONTE: Monticelli (2003).

FIGURA 2 - PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM SISTEMA ELÉTRICO DE POTÊNCIA (SEP)



FONTE: PROCEL (2020).

No Brasil, os diferentes SEPs de diferentes regiões estão conectados em uma grande e ininterrupta malha, formando assim, de acordo com Camargo (2006), o Sistema Elétrico Nacional Interligado (SIN). O primeiro e mais importante equipamento neste sistema, cuja função primordial é transformar energia primária, seja ela mecânica, hidráulica, térmica, química, nuclear ou ainda outra forma, em energia elétrica, é denominado gerador. O mesmo se encontra localizado nas usinas de geração. Após esta fase, e para minimizar as perdas de energia elétrica no transporte, a mesma passa por uma elevação em seu valor nominal de tensão elétrica, e para tanto, é utilizado o transformador. A partir daí, a energia gerada é injetada em linhas elétricas de alta tensão, compostas geralmente por torres treliçadas de aço e cabos de alumínio, afim de que a mesma seja conduzida aos centros consumidores. Junto a estes centros consumidores, localizam-se estações elétricas que reduzem os níveis de tensão elétrica, e para tal, entram em ação, os transformadores abaixadores de tensão. Com a tensão elétrica já diminuída, a energia está finalmente pronta para ser distribuída entre os seus consumidores finais. Os mesmos, a depender do uso que fará dessa energia e com perfis econômicos os mais variados, são classificados em residenciais, comerciais, agrícolas, institucionais ou industriais.

2.1.1 Sistemas de transmissão elétrica

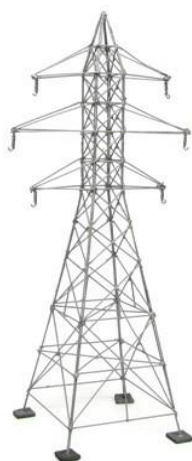
No Brasil, as unidades geradoras, representadas de forma majoritária por usinas hidrelétricas, estão situadas em pontos muito distantes dos grandes centros consumidores. Desta forma, as distâncias a serem superadas entre os pontos de geração e de consumo de energia ultrapassam centenas e em casos mais extremos, milhares de quilômetros. O transporte desta energia é viabilizado pelo uso de torres treliçadas de aço e cabos de alumínio com alma de aço (CAMARGO, 2006).

Para que o transporte dos blocos de energia se faça com menores perdas, e desta forma menos custosa, utiliza-se níveis elevados e padronizados de tensão elétrica, tais como: 230 KV, 500 kV, 750 kV e 1.000 kV.

As torres de transmissão elétrica são elaboradas em estrutura metálica, em particular de aço, utilizando para sua parte aérea e visível, também chamada de superestrutura, barras de aço com perfis em L, U ou T. Essas barras ou perfis são soldados ou parafusados em suas extremidades, formando a estrutura desejada pelo projeto. A parte da estrutura metálica que fica abaixo da linha do solo é chamada de infraestrutura. Da mesma forma que a parte visível da estrutura, é composta por barras ou seções metálicas, geralmente em aço. Portanto, tanto as torres de transmissão, quanto os cabos elétricos são compostos por componentes metálicos, particularmente em aço e alumínio respectivamente.

A FIGURA 3 a seguir, ilustra uma torre de transmissão elétrica e seus principais componentes.

FIGURA 3 - TORRE DE TRANSMISSÃO ELÉTRICA



FONTE: Shopferreo (2020).

2.1.1.1 Elementos estruturais usados em torres de transmissão

Os sistemas estruturais em treliças com perfis em aço carbono das torres das linhas de transmissão são responsáveis por apoiar e suportar mecanicamente os cabos elétricos, como por exemplo, os cabos encordoados de alumínio com alma de aço que conduzem a eletricidade e os cabos para-raios responsáveis pela proteção contra descargas elétricas. Consoante a esta definição, Labegalini et al (1992) complementam que as torres em treliças apresentam ainda a função de distanciar os diferentes cabos elétricos apoiados sobre as mesmas. Essas distâncias mínimas utilizadas garantem que não ocorram fugas de correntes elétricas ou curto circuitos. Essas distâncias mínimas, mais o volume formado pelos raios dos condutores constituem os chamados prismas de condução. Qualquer objeto dentro deste volume, pode acidental ou intencionalmente conduzir eletricidade, provocando um curto-circuito, podendo ocorrer o desligamento dos circuitos elétricos afetados. A premissa básica, ainda segundo Labegalini et al (1992) é a de que os cabos devem suportar as solicitações mecânicas do ambiente e das linhas, ficando a cargo das torres a garantia da distância mínima entre cabos, e para isso acontecer, devem absorver todos os esforços mecânicos gerados nos pontos de sustentação, ao longo da vida útil da linha para a qual foi projetada. As cargas e os esforços absorvidos são transmitidos pelas treliças, compostas por perfis em aço carbono, geralmente aço carbono 1020, e daí os esforços são transmitidos ao solo pelas fundações, confeccionadas na forma de grelhas. As grelhas são fundações superficiais compostas por um conjunto de perfis treliçados que se cruzam na base do pilar, no caso de torres, barras metálicas ou perfis.

Os materiais mais usados na produção de perfis metálicos para a construção das torres das linhas de transmissão no Brasil são os aços de baixo carbono, em particular, aço 1020. Esse material apresenta boas propriedades como alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão, e por serem usados em estruturas treliçadas delgadas, apresentam baixo custo de produção.

Labegalini et al (1992) cita ainda que as estruturas treliçadas são compostas basicamente por barras de aço e nós, representados por conectores ou junções. As barras são projetadas para trabalhar apenas sob esforços de tração ou compressão. Os conectores geralmente são representados por parafusos. A junção de ambos elementos nos faz lembrar a montagem de um quebra-cabeças.

Nas torres treliçadas as barras são confeccionadas em perfis de aço galvanizado, com formas em L, U ou I. Os perfis são cortados, furados e galvanizados, para depois serem montados em campo, segundo seu projeto. Como as barras estarão em contato com solos, sejam eles mais ou menos agressivos do ponto vista dos processos corrosivos, com atmosferas poluentes, sob tensão mecânica constante, as mesmas devem ser protegidas da ação corrosiva. Daí a importância da adoção de sistemas eficientes de proteção contra ação deletéria do ambiente circundante.

2.1.1.2 Aço

Do conjunto dos materiais metálicos utilizados pela humanidade em suas diversas aplicações, as ligas ferrosas representam, em peso, uma fatia maior que 90% (SHACHELFORD, 2008). Essas ligas são representadas por um grupo bem extenso de materiais aplicados à engenharia com diferentes tipos de microestruturas e propriedades resultantes. Projetos de engenharia, onde haja a necessidade de suportar cargas de diferentes naturezas, como em construções de edificações, obras de arte especiais, estradas, linhas de transmissão, dentre outras, utilizam ligas ferrosas, em particular, o aço. Por razões práticas, as ligas ferrosas usadas em estruturas, são divididas em dois grandes grupos: os aços e ferros fundidos. O critério empregado para distinguir ambos os grupos, é o teor de carbono dissolvido na solução sólida. Os aços apresentam uma quantidade do elemento carbono, em peso, que varia entre 0,05 e 2,0%. Já os ferros fundidos apresentam quantidades de carbono dissolvido que podem variar de 2,0 a 4,5%.

Dentre as ligas ferrosas, o aço é a mais importante delas sob o aspecto de utilização, ou seja, com maior aplicação nas atividades humanas, seja na fabricação de equipamentos industriais, de transporte, máquinas de uso geral ou construção civil. Nesta última atividade se destaca na fabricação de estruturas. Em sua obra, Shachelford (2008), afirma que a razão pela qual o aço é a liga ferrosa mais utilizada é a econômica. Segundo ele, a ausência ou baixa concentração de elementos de liga, tornam os preços dos perfis ou outros elementos estruturais mais acessíveis, pois ligas com tais elementos apresentam preços maiores. Aliadas aos preços mais acessíveis do aço carbono, suas propriedades mecânicas adequadas para o emprego em estruturas, como alta ductilidade, fazem deste material, o mais

empregado nas atividades de construção civil. Portanto, os elementos estruturais feitos em aço carbono são resistentes mecanicamente, duráveis e com preços relativamente mais baixos.

Como comentado anteriormente, existe uma lista muito grande de ligas ferrosas, em particular um número muito grande de ligas de ferro e carbono, com teores deste último elemento podendo variar entre 0,05 e 2,0 % em peso. Sabe-se que diferentes teores de carbono podem levar a diferentes microestruturas, produzindo materiais com diferentes propriedades, ou seja, diferentes respostas a solicitações ambientais. Shachelford (2008) menciona que um sistema de designação dos aços carbono é o criado pelo Instituto Norte-americano de Ferro e Aço (AISI) e pela Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE), o qual utiliza um número de quatro algarismos, onde os dois primeiros indicam o tipo de elemento de liga e os outros dois designam a quantidade média de carbono em centésimos de percentual. Por exemplo, o aço carbono 1020, o mais empregado em estruturas metálicas, seja nos vergalhões, seja nos perfis, é um aço carbono comum com 0,20 % em peso de Carbono.

2.1.1.3 Alumínio e suas ligas

O alumínio (símbolo Al) é um dos elementos mais abundantes na Terra, com uma massa específica de $2,70 \text{ g/cm}^3$ (um terço da do aço) e um módulo de elasticidade de $69 \times 10^3 \text{ Mpa}$; sendo excelente a resistência específica das suas ligas, ainda que as propriedades de tração sejam inferiores às do aço (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

O alumínio tem alta condutividade térmica e elétrica e suas propriedades físicas apresentam o comportamento não-magnético e a boa resistência à corrosão. Entretanto, podem ocorrer trincas por fadiga em condições de baixa tensão, pois o alumínio não tem um limite de resistência à fadiga. Também possui uma temperatura de fusão baixa, ou seja, em temperaturas elevadas o alumínio não apresenta um bom comportamento. Já as suas ligas têm baixa resistência ao desgaste, pois apresentam baixa dureza; mas podem ser trinta vezes mais resistentes em comparação ao alumínio puro (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Sobre a utilização do alumínio, este está presente no setor de transportes e de construção, na fabricação de latas de bebida e outras embalagens, em aplicações elétricas, etc (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Em relação a classificação das ligas de alumínio, estas são divididas em dois grupos principais dependendo do método de fabricação em: ligas trabalhadas (deformadas plasticamente por meio de conformação mecânica) e ligas de fundição, conforme a TABELA 1. A maioria das ligas fundidas apresentam baixo ponto de fusão, boa fluidez (o metal líquido não se solidifica prematuramente em um molde) e boa fundibilidade (produção de uma peça fundida, de uma maneira fácil, a partir de uma liga), devido à presença suficiente de silício para causar a reação eutética (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Os dois grupos de ligas de alumínio se diferem em termos de composição e microestrutura, o que resulta em diferentes características exigidas pelo processo de fabricação. Também existe uma subdivisão de cada grupo em: ligas tratáveis termicamente e ligas não-tratáveis termicamente, de acordo com a TABELA 2 (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

TABELA 1 – SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO

Ligas de alumínio		
Ligas trabalhadas: 1xxx ^a	Al comercialmente puro (> 99% Al)	Não-endurecível por envelhecimento
2xxx	Al-Cu e Al-Cu-Li	Endurecível por envelhecimento
3xxx	Al-Mn	Não-endurecível por envelhecimento
4xxx	Al-Si e Al-Si-Mg	Endurecível por envelhecimento nas ligas que contêm magnésio
5xxx	Al-Mg	Não-endurecível por envelhecimento
6xxx	Al-Mg-Si	Endurecível por envelhecimento
7xxx	Al-Mg-Zn	Endurecível por envelhecimento
8xxx	Al-Li, Sn, Zr ou B	Endurecível por envelhecimento
9xxx	Não utilizadas atualmente	
Ligas de Fundição:		
1xx.x ^b	Al comercialmente puro	Não-endurecível por envelhecimento
2xx.x	Al-Cu	Endurecível por envelhecimento
3xx.x	Al-Si-Cu ou Al-Si-Mg	Algumas são endurecíveis por envelhecimento
4xx.x		
5xx.x	Al-Si	Não-endurecível por envelhecimento
7xx.x	Al-Mg	Não-endurecível por envelhecimento
8xx.x	Al-Mg-Zn	Endurecível por envelhecimento
9xx.x	Al-Sn	Endurecível por envelhecimento
	Não utilizadas atualmente	

^a O primeiro dígito indica o elemento de liga principal, o segundo indica a modificação, e os dois últimos, o decimal da concentração percentual de Al. Exemplo: 1060 indica uma liga com 99,6% de Al.

^b O último dígito indica a forma do produto solidificado. Os dígitos 1 e 2 indicam um lingote (dependendo do grau de pureza), e 0, uma peça fundida.

FONTE: Askeland e Phulé (2008).

TABELA 2 – PROPRIEDADES DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Liga	Composição	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Aplicações
Ligas trabalhadas não-tratáveis termicamente:					
1100-O	>99% Al	90	34	40	Componentes elétricos, folhas finas para processamento de alimentos, corpo de latas de bebida, aplicações em arquitetura, metal de adição para soldagem, tampa de latas de bebida e componentes de equipamentos navais
1100-H18		165	152	10	
3004-O	1,2% Mn–1,0% Mg	179	69	25	
3004-H18		283	248	9	
4043-O	5,2% Si	145	69	22	
4043-H18		283	269	1	
5182-O	4,5% Mg	290	131	25	
5182-H19		421	393	4	
Ligas trabalhadas tratáveis termicamente:					
2024-T4	4,4% Cu	469	324	20	Rodas de caminhão, fuselagem de aeronaves, pistões, casco de embarcações, vagões
2090-T6	2,4% Li–2,7% Cu	552	517	6	
4032-T6	12% Si–1% Mg	379	317	9	
6061-T6	1% Mg–0,6% Si	310	276	15	
7075-T6	5,6% Zn–2,5% Mg	572	503	11	
Ligas de Fundição:					
201-T6	4,5% Cu	483	434	7	Caixas de transmissão, peças fundidas de utilização geral, peças de aeronave, blocos de motor, motores automotivos, equipamentos de
319-F	6% Si–3,5% Cu	186	124	2	
356-T6	7% Si–0,3% Mg	228	165	3	
380-F	8,5% Si–3,5% Cu	317	159	3	
390-F	17% Si–4,5% Cu	283	241	1	
443-F	5,2% Si (fundida em molde de areia)	131	55	8	
	(molde permanente)	159	62	10	

Liga	Composição	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Aplicações
	(fundida em matriz)	228	110	9	manipulação de alimentos e equipamentos navais.

FONTE: Askeland e Phulé (2008).

2.1.1.4 Zinco e suas ligas

O zinco (símbolo Zn) é um metal que possui massa atômica $65,37 \text{ g.mol}^{-1}$, número atômico 30 e densidade de $7,11 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C . É um metal muito utilizado industrialmente devido ao seu baixo custo em comparação a outros metais, além de apresentar boa estabilidade química e facilidade de fundição, o que tem facilitado o recobrimento de peças metálicas como aplicação anticorrosiva. Entretanto, o zinco apresenta propriedades mecânicas baixas em relação a aços utilizados industrialmente, por essa razão é pouco frequente a sua aplicação como metal puro (MAPELLI, MALFATTI, OLIVEIRA, 2014).

O zinco está presente na indústria bélica (como proteção de janelas do sensor infravermelho de mísseis e aviões militares); na indústria de cosméticos (em cremes para proteção contra queimaduras solares); na indústria eletroeletrônica (em isolantes compostos, melhorando a resistência elétrica); em compostos de plásticos com a finalidade de diminuir os danos provocados pela luz solar; como revestimento de proteção contra a corrosão, etc (MAPELLI, MALFATTI, OLIVEIRA, 2014).

O metal apresenta dureza Brinell de 82, mas que pode ser elevada ao adicionar reduzidas quantidades de elementos liga, resultando numa maior dureza e reforço. Estudos revelam que o zinco e o óxido de zinco melhoram suas propriedades mecânicas e químicas ao receberem elementos de liga (MAPELLI, MALFATTI, OLIVEIRA, 2014).

As ligas de zinco são bastante utilizadas na produção de peças (processo de fundição) para a indústria automotiva, construção civil, moveleira, entre outras; pois oferecem maior vantagem em comparação às ligas de alumínio e magnésio ao serem mais resistentes e dúcteis, por possuírem baixo ponto de fusão que permite

uma elevada produtividade e um reduzido custo de energia; além de resultar em peças com diversos tamanhos e melhor aparência superficial, excluindo fases de acabamento e oferecendo várias formas de cobertura (SARAC, 2018).

Basicamente, há dois tipos de ligas de zinco para a fundição: o zamac (ligas mais convencionais) e as zinco-alumínio (ZA). As ligas ZA têm elevado teor de alumínio, alta resistência e fluência, e reduzido coeficiente de atrito; podendo ser aplicadas na produção de buchas e rolamentos industriais, sendo até 43% mais leves e com um menor custo em relação ao bronze (SARAC, 2018).

2.1.1.5 Propriedades na indústria elétrica

No ano de 2019, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o Brasil produziu e consumiu 482.085 GWh de energia elétrica. Houve um aumento de 1,4% no consumo de energia neste período em relação ao ano anterior. Sabendo-se da importância produtiva e industrial deste setor na economia brasileira, a infraestrutura do setor elétrico e em particular o sistema de transmissão de energia deve ser projetado, conservado e mantido em adequadas condições de operação. Para alcançar tais padrões de desempenho, várias imposições de padrão são requeridas. Esses padrões de desempenho são garantidos por meio das propriedades dos materiais e estruturas envolvidos. Segundo Van Vlack (2008), as atividades industriais para atingirem elevados desempenhos em seus ramos de atuação, devem garantir antes de tudo que seus processos e produtos apresentem elevados níveis de qualidade. Para tal, as características físicas e químicas mais importantes que os materiais e produtos utilizados nas estruturas treliçadas das redes de transmissão devem apresentar, são descritas a seguir.

2.1.1.5.1 Propriedades mecânicas

Essas propriedades estão relacionadas com as formações microestruturais dos materiais empregados na fabricação das barras de aço carbono, empregadas na fabricação dos perfis das treliças. De acordo com a microestrutura obtida, tem-se as respostas das peças às solicitações do ambiente. Daí conclui-se que o desempenho dos perfis de aço em campo, está vinculado à sua forma de produção. Para isso, avalia-se as seguintes propriedades mecânicas dos perfis: resistência mecânica,

módulo de elasticidade, ductilidade, fluência, dureza e tenacidade. Deseja-se perfis com elevada resistência mecânica, mas que mantenha elevada ductilidade, para facilitar seu processamento e instalação.

2.1.1.5.2 Propriedades químicas

A principal propriedade química que os perfis de aço devem apresentar é a resistência à corrosão. Por estarem, as torres de transmissão, localizadas em locais os mais variados possíveis no território nacional, tendo que resistir a condições climáticas, atmosféricas e de solos muitas vezes extremas, deve-se pensar no projeto das mesmas, a melhor e menos custosa maneira de protegê-las. As torres de transmissão estão na maior parte das vezes em localidades afastadas e de difícil acesso, devendo operar sem falhas para o sistema, sem grandes ações de manutenção.

2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS DEPÓSITOS DE MATERIAIS METÁLICOS

Em sua obra Corrosão, Gentil (2012) destaca que as camadas de deposição metálica ou revestimentos metálicos são muito empregados com diferentes propósitos em diversas áreas da produção industrial, a saber: decorativa, resistência ao atrito, resistência à oxidação em contatos elétricos, recuperação de peças degradadas e melhoramento e endurecimento superficial. De interesse deste trabalho, a função de resistência à corrosão receberá atenção analítica maior. As funções de proteção conferidas às peças pelas camadas depositadas podem ser explicadas por diferentes fatores ou causas. A primeira forma de proteção conferida pela película depositada se dá pela formação de camadas de óxidos, hidróxidos ou ainda outro composto formado pela junção do metal acumulado com os agentes oxidantes do meio ambiente (corrosivo). Este é um cenário muito comum para os elementos metálicos alumínio, cromo, níquel e zinco. A segunda forma de proteção ocorre com metais que apresentam valores elevados de sobre tensão, daí suas resistências a ataques ácidos em ambientes não aerados. Este outro cenário pode ser visto com os metais estanho, chumbo, zinco e cádmio.

O controle das variáveis implicadas no método de aplicação de metais de revestimento e uma limpeza adequada das superfícies que receberão o metal

depositado favorecerão um elevado nível de desempenho e durabilidade da superfície protetora. A ausência de falhas em revestimentos com proteção catódica em meios com eletrólitos presentes, é garantia de camada protetora com tempo de vida útil longa. Os metais estanho, cobre, níquel, prata, aço inoxidável e cromo formam com facilidade revestimentos catódicos na superfície do aço carbono (GENTIL, 2012).

Por outro lado, os revestimentos anódicos não apresentam o problema descrito anteriormente, posto que havendo falhas de preenchimento do revestimento e pelo metal ser o anodo da pilha, o mesmo protegerá de forma catódica material metálico do substrato. Os metais zinco e cádmio possuem tal função de proteção catódica.

Os recursos técnicos mais empregados para a deposição de camadas metálicas sobre superfícies ou substratos, são: imersão a quente, aspersão térmica, eletrodeposição, cementação, cladeamento e deposição em fase gasosa. Serão comentados e estudados a seguir as técnicas de aspersão térmica e galvanização (imersão a quente) pois estão diretamente envolvidas neste trabalho.

2.2.1 Galvanização ou imersão a quente com zinco

Esta técnica de deposição metálica superficial consiste na imersão da peça, a qual receberá o revestimento metálico, num recipiente onde se encontra o metal fundido. É um processo muito empregado no revestimento de peças de aço carbono, sobre o qual é muito comum a deposição de cobre, zinco, alumínio e estanho. As peças de aço revestidas com cobre recebem comumente o nome de *copperweld*. Já peças em aço carbono revestidas com estanho ou estanho e chumbo recebem a denominação de *terneplate*. O uso do alumínio recobrindo peças de aço leva o nome de aluminização. Alumínio puro ou em mistura com silício a 5-10%, a 650°C, é usado para tal processo.

Quando da utilização do metal zinco fundido para a formação de camada de revestimento em peças de aço carbono, o processo de imersão a quente recebe o nome de galvanização ou zincagem (GENTIL, 2012). O material resultante desta operação é chamado comercialmente de aço galvanizado. A peça de aço precisa atingir a temperatura do zinco fundido, daí peças maiores precisam de tempos maiores para atingir o equilíbrio de temperatura, podendo levar segundos e até

alguns minutos. Em regra geral, quanto maior a temperatura do banho ou imersão e quanto maior o tempo de repouso, maior a espessura da camada depositada de zinco.

Do ponto de vista micro estrutural, a camada depositada é formada por fases intermetálicas, sendo as fases presentes: gama, delta, zeta e eta, com concentrações crescentes de zinco da camada mais interna para a mais externa, onde haverá o elemento zinco puro. As temperaturas dos banhos de imersão usados industrialmente, ficam na faixa de 440 a 480°C.

De acordo com Gentil (2012) a razão pela qual a galvanização é muito utilizada no mundo, é pela sua boa e efetiva resistência a corrosão. Mais da metade da produção mundial de se destina a esse fim, de proteção de superfícies. Essa técnica é amplamente usada em sistema de transmissão e distribuição de energia elétrica, protegendo as torres elétricas produzidas com perfis de aço carbono galvanizados.

2.2.2 Aspersão térmica

2.2.2.1 Aspectos gerais

Diante de um grande número de processos para a aplicação de revestimentos, como cladeamento, imersão a quente, deposição a vácuo ou deposição química do vapor, a tecnologia de aspersão térmica vem se apresentando nos últimos anos, (apesar dessa tecnologia existir há aproximadamente cem anos), como uma importante ferramenta de processamento, em função do aparecimento de novos equipamentos e novos materiais de consumo (ERICKSON, HAWTHORNE, TROCZYNSKI, 2001; FACTOR, ROMAN, 2000).

A aspersão térmica desenvolveu-se, a partir de 1910, tendo como seu precursor, o engenheiro suíço M. U. Schoop, que apresentou o primeiro sistema de metalização (FACTOR, ROMAN, 2002).

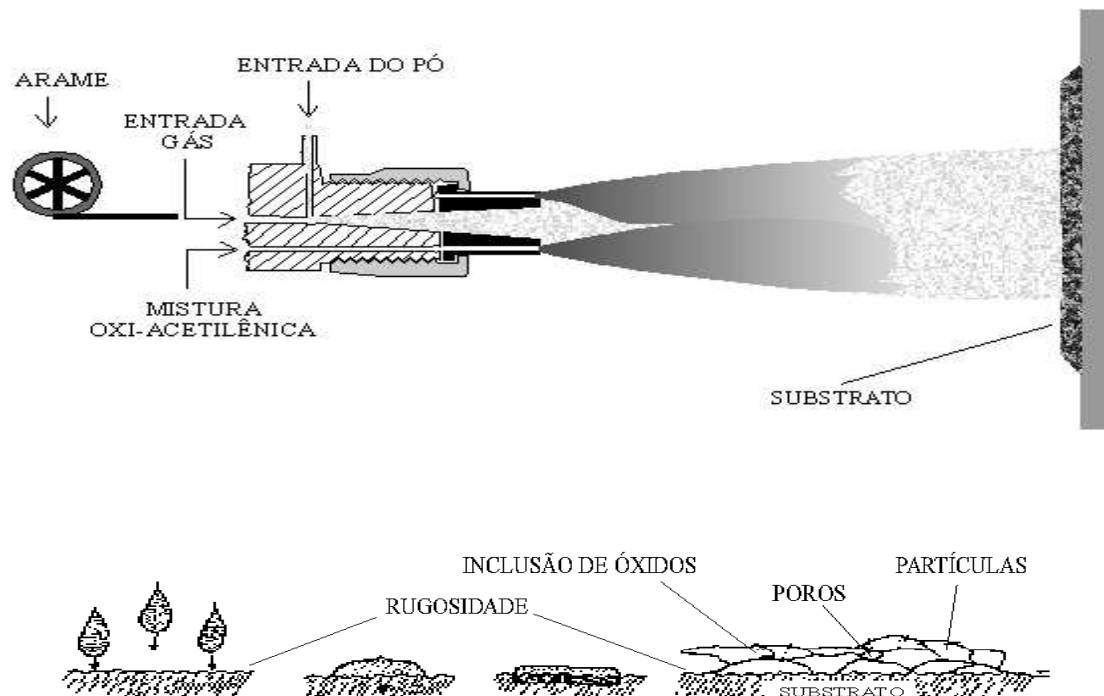
Naquela época, foi desenvolvido um equipamento que empregava arames metálicos como matéria-prima, com alimentação uniforme pelo ar comprimido e fusão do metal por meio de chama a gás. Posteriores aperfeiçoamentos, nestes equipamentos, resultaram nas atuais pistolas de metalização.

A aspersão térmica é um processo que consiste na fusão do metal sólido por combustão ou arco elétrico que é então acelerado por um jato de gás de alta velocidade em forma de aerossol, com gotas de 0,5 - 100 μm de diâmetro. Quando as partículas líquidas (aerossol) colidem com a superfície, resfriam-se, solidificando-se de modo a formar uma camada de revestimento. As camadas depositadas se caracterizam por possuir uma estrutura lamelar com incrustação de óxido e um grau variável de porosidade e vazios (FACTOR, ROMAN, 2002).

As principais características dos revestimentos depositados por aspersão térmica estão apresentadas esquematicamente na FIGURA 4.

As primeiras aplicações foram por volta de 1910, como revestimento em pontes, estruturas marítimas e plantas de processamento químico, utilizando os processos de chama e arco elétrico. Por volta de 1930 surgiu o processo de aspersão por plasma, o que possibilitou a utilização de materiais de mais alto ponto de fusão, como por exemplo, os cerâmicos.

FIGURA 4 - PROCESSO DE FORMAÇÃO DE CAMADAS DEPOSITADAS POR ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: Factor e Roman (2002).

Polímeros, cerâmicos, metais refratários e auto lubrificantes, além de novas famílias de supercondutores têm sido depositados por aspersão térmica sobre diversas classes de materiais de base, que vão desde os plásticos até os materiais metálicos. Outra aplicação tem sido observada na indústria ótica, como revestimento, utilizando óxidos que refletem ou absorvem luz, podendo ainda ser utilizados como condutores elétricos e térmicos (cobre e alumínio) (LIMA et al., 2004; LI, YANG, OHMORI, 2006; YUPING et al., 2007).

2.2.2.2 Processos de aspersão térmica

2.2.2.2.1 Aspersão por chama

O processo de aspersão por chama, que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetilênico ou oxigênio-propano) é conhecido como “Flame Spraying – FS”.

A variação na porcentagem da mistura de gases utilizados, interfere no aporte térmico fornecido à partícula a ser aspergida. No processo utilizado, o pó é alimentado no centro da tocha. Este pó é armazenado em um sistema pressurizado, o que garante a alimentação contínua. O gás nitrogênio sob pressão é utilizado para o transporte e aceleração da partícula pela zona de combustão, a qual depois de fundida se depositará sobre o substrato. O material aquecido impelido contra o substrato pelo jato de nitrogênio, promove a deformação e a aderência das partículas, resultando numa fina camada de revestimento (SMITH, FAST, 1994; KREYE et al., 1998).

O “Flame Spray” é caracterizado por atingir velocidade de impacto de partículas na faixa de 30 a 180 m/s, temperaturas entre 2000 e 2800 °C, tensão de aderência média, porosidade entre 15 e 20% e 4 a 15% de óxidos (IRVING et al., 1993).

2.2.2.2.2 Aspersão por HVOF

Outro processo de aspersão por chama é o “High Velocity Oxy-Fuel Spraying – HVOF” que difere da aspersão FS na forma em que ocorre a combustão, uma vez que no processo HVOF a combustão é interna e os gases estão

inicialmente submetidos a pressões muito superiores às conferidas pela combustão atmosférica devido à maior taxa de fluxo dos gases, 500 l/min (~1000 ft³/h) contra 100-250 l/min (~200-500 ft³/h) no processo a chama convencional (IRVING et al., 1993).

A densidade do depósito depende do tipo de material e do método de deposição. As propriedades do depósito são determinadas pela espessura, temperatura e velocidade de deposição das gotas, que podem ser modificadas conforme a técnica utilizada.

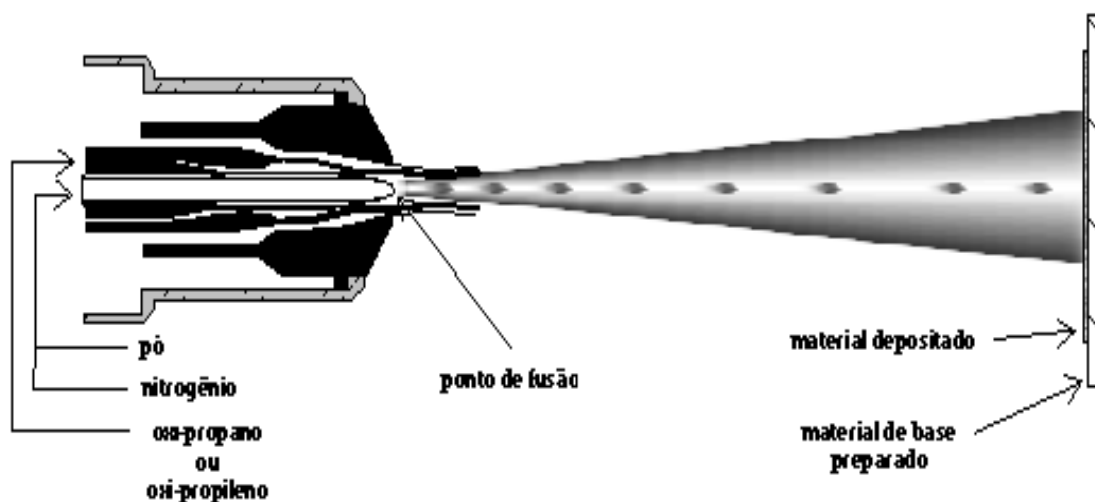
As propriedades físicas e mecânicas do depósito são, normalmente, muito diferentes do material original. A estrutura resultante é de forma lamelar e não homogênea, apresentando normalmente baixa ductilidade e porosidade (LIMA, TREVISAN, 2001).

As menores velocidades de propulsão do processo FS, quando comparadas às das dos processos HVOF, tendem a expor as partículas aspergidas a um “tempo de voo” mais longo no percurso entre o bico da pistola e o substrato. De acordo com essa situação provoca o surgimento de um maior teor de óxidos nos revestimentos.

Durante o resfriamento, esses óxidos, bem como as partículas que se apresentam no estado semifundido, são responsáveis por um grau de porosidade mais elevado, uma vez que impede as partículas aspergidas subsequentes de preencherem adequadamente os interstícios criados a sua volta. Na interface revestimento/substrato, o mecanismo de aderência ocorre principalmente por meio de ancoragem mecânica, o que exige rigorosa limpeza prévia e uma rugosidade apropriada da superfície do substrato (ROBIN, 2004).

Neste trabalho será utilizado o processo FS por propiciar valores de aderência satisfatórios, que somados a sua versatilidade, custo relativamente baixo, fácil manutenção e obtenção de taxas de deposição relativamente altas, justificam o seu uso bastante frequente na indústria.

FIGURA 5 - FUNCIONAMENTO DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA FLAME SPRAY (PÓ)



FONTE: Lima e Trevisan (2001).

2.2.2.3 Preparação da superfície para aspersão térmica

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato, deve-se preparar a superfície para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta preparação da superfície consta de três etapas (NORMA PETROBRAS 2568, 2003).

2.2.2.3.1 Limpeza do substrato

O jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para a obtenção da limpeza e da rugosidade da superfície. Esta técnica consiste na propulsão de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas. As partículas abrasivas à base de Al_2O_3 , não contaminam a superfície e proporcionam uma rugosidade adequada e, por este motivo, são as que melhor se enquadram para este serviço (PANOSSIAN, 1993).

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar o tipo de substrato, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento e a reutilização ou não do abrasivo. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes (NORMA NACE N°1, 2006).

As formas das partículas do abrasivo também têm influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta a retirada do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoragem favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de fixação (PAREDES, 1998).

A norma ISO 8501-1 (1988) especifica graus de preparação de superfície e entre os citados na norma, o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o comumente utilizado na limpeza de superfícies antes da deposição metálica.

É importante ressaltar que o grau de limpeza da superfície deve ser mantido até o final da aspersão. Desta forma, é necessário que esteja protegida de contaminações provenientes do transporte, armazenamento e manuseio, pois do contrário ocorrerá contaminação (ISO 8501-1, 1988).

2.2.2.3.2 Rugosidade do substrato

Antes da aplicação do revestimento é necessário que a superfície passe pelo processo de texturização, que em geral já é obtida durante a limpeza, através do jateamento abrasivo. No Brasil é adotado o sistema da linha média através da norma P-NB-13 da ABNT (1980). As medições tomam como base as medidas verticais, horizontais e proporcionais. Dentre das medidas de profundidade da rugosidade temos: desvio médio aritmético (R_a); altura das irregularidades de 10 pontos (R_z); altura máxima das irregularidades (R_y).

2.2.2.3.3 Pré-aquecimento do substrato

Outra atividade que deve tomar parte do processo de preparação da superfície de aspersão térmica é o pré-aquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e a volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Em outros casos, ele pode retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato / partícula e promover maior adesão mecânica entre as partículas e possíveis pontos de micro soldagem, caracterizando ligações mecânico/metalúrgicas. Todavia, cuidados devem ser tomados, pois altas temperaturas, por tempos longos, podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos. Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora

da própria pistola de aspersão térmica. A determinação da temperatura de pré-aquecimento depende, ainda, das tensões térmicas residuais no revestimento, da natureza dos materiais do revestimento, do substrato e de suas propriedades físicas. O pré-aquecimento favorece a redução de tensões internas, que por sua vez influenciam na aderência do revestimento (MARANHO, 1996).

Quando as partículas aquecidas colidem com o substrato o seu resfriamento é muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez se dilata, por estar frio, ao absorver a energia térmica cedida pelas partículas, além daquela transferência pela chama da pistola de aspersão. Em função disso, ocorrem tensões contrárias na interfase substrato-revestimento, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas quando o substrato é pré-aquecido. As temperaturas de pré-aquecimento recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C (LIMA, TREVISAN, 2001).

A influência do preaquecimento do substrato parece estar mais relacionada às primeiras camadas depositadas, pois, neste caso está ocorrendo o contato entre o material aspergido e o substrato. Além disso, após as primeiras camadas ocorre a estabilização da temperatura do revestimento e do substrato pré-aquecido, devido ao calor imposto pelas partículas já depositadas (LIMA, TREVISAN, 2001).

2.2.2.4 Características e propriedades dos revestimentos depositados

Os revestimentos aspergidos são formados por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lamelar ou lenticular. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam na forma de pequenas “panquecas”. Ao incidirem sobre o substrato, essas pequenas “panquecas” se resfriam a uma velocidade extremamente alta e se ancoram mecanicamente nas irregularidades da superfície. Uma estrutura típica de revestimentos aspergidos é constituída de lamelas do material aspergido entremeada de inclusões de óxidos, micro trincas, partículas sólidas e porosidade/vazios. Uma maior ou menor quantidade desses defeitos influenciará diretamente nas propriedades do revestimento (LIMA, TREVISAN, 2001).

No impacto com o substrato ou com o próprio revestimento, as partículas aspergidas podem estar total ou parcialmente líquidas. Isto porque, na prática, um

mesmo jato resulta em uma ampla faixa de distribuição de velocidades e temperaturas. No impacto, as partículas sólidas irão rebater ou serão aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento. Este é um dos motivos porque os parâmetros de aspersão, para a maioria dos métodos de deposição, devem ser otimizados de tal forma que a grande maioria das partículas seja fundida no jato (LIMA, TREVISAN, 2001).

2.2.2.4.1 Aderência

Denomina-se aderência neste trabalho, a capacidade do revestimento de resistir ao arrancamento quando solicitado em tração, isto é, a adesão entre as partículas e o substrato e a coesão entre as partículas das várias camadas sobrepostas. Ao serem projetadas as partículas se alojam na superfície rugosa e ao se solidificarem se contraem, fornecendo a força necessária para a ancoragem mecânica. Os valores obtidos de aderência são indicativos da otimização dos mecanismos que atuam entre as partículas e/ou substrato (MARANHO, 1996).

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersão térmica. O ensaio mais utilizado é o de tração “*Pull-off test*”. Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra a falha. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo-de-prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato que se pretende medir (PAREDES, 1998).

Uma alternativa para medir a aderência é a realização de ensaios de dobramento. Este ensaio consiste no dobramento do corpo-de-prova, até atingir 180°, apoiado em cutelos ou livre. Para realizar o teste de dobramento, amostras com o mesmo material e com as mesmas condições de aspersão devem ser confeccionadas. A ocorrência de trincas ou desprendimento do revestimento fornece um valor relativo da ductilidade, permitindo a comparação de materiais e processos de deposição. As superfícies testadas podem ser analisadas tanto a olho nu, como com a utilização de uma lupa com 10 vezes de aumento (MILITARY STANDARD 2138-A, 1992).

2.2.2.4.2 Porosidade

Como os revestimentos obtidos por aspersão térmica são formados por superposição de partículas deformadas perpendicularmente à superfície, eles apresentam um alto grau de porosidade. Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento.

A porosidade pode ser benéfica em aplicações na tribologia, através da retenção do filme de óleo lubrificante e também em revestimentos em implantes biomédicos.

Vazios presentes entre o substrato e o revestimento também podem ocorrer. A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós-metálicos são mais porosos, devido ao grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não se fundem ao passar na pistola ou solidificam durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato (PANOSIAN, 2001).

Apesar de não existir um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser controlada através da seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, o controle da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica está diretamente relacionado ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas formando a porosidades (PANOSIAN, 2001).

2.2.2.4.3 Óxidos

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Óxidos são produzidos pela interação (partícula aspergida / atmosfera) e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. O progressivo aumento da velocidade das

partículas conduz a diferentes níveis de oxidação, devido à interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, fazendo com que as superfícies das partículas sejam cobertas por filmes de óxidos. Na deposição do alumínio, por exemplo, quando as partículas espalham-se no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, a superfície do filme de óxido rompe e eles tornam-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre as camadas (BERNDT, BERNECKI, 2004; KNIGHT, SMITH, 1998).

As inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de porcentagem elevadas de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão/coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Por outro lado, em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste, à corrosão e diminuição da condutividade térmica (BERNDT, BERNECKI, 2004; KNIGHT, SMITH, 1998).

2.2.2.5 Substrato

As escolhas de materiais para determinada aplicação em engenharia não são selecionadas apenas com base em suas propriedades mecânicas que dependam do volume como um todo, mas, também, com base nas características de sua superfície. Isto é especialmente verdade em componentes que devem apresentar elevada resistência à corrosão em ambientes desfavoráveis, pois na maioria dos casos é na superfície de contato entre os materiais que o processo corrosivo se inicia.

As superfícies podem requerer tratamentos superficiais, para que possam garantir uma melhora nas propriedades superficiais. Esses tratamentos superficiais podem causar alterações nessas superfícies (BHUSHAN, GUPTA, 1991). Recobrimentos são outras formas de tratamento superficial, na qual a proteção do volume de material é dada por uma camada protetora de outro material apresentando propriedades superiores ao do substrato.

No início de seu desenvolvimento, a aspersão térmica ficou restrita à deposição de revestimentos a base de zinco (Zn) e alumínio (Al) resistente à corrosão, seguida, mais tarde, pela aplicação de revestimentos de metal duro.

Durante os anos 50, o uso de novos materiais refratários intensificou-se bastante, principalmente em virtude de exigências impostas pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial, o que permitiu o surgimento de novos processos de aspersão. Estudos dos fundamentos físicos relacionados aos processos de aspersão térmica só foram iniciados nos anos 60 e, finalmente, ao longo das últimas décadas, a aspersão térmica tornou-se uma técnica industrial amplamente reconhecida e que tornou abrangente, os campos para aplicação industrial dos revestimentos aspergidos (HOWES, 1994).

2.2.2.6 Revestimentos

No revestimento as características inerentes às técnicas de aspersão térmica tais como: densidade, aderência, porosidade do revestimento entre outras, são afetadas pela concepção de cada processo, por suas cinéticas e potenciais térmicos (HOWES, 1994).

O revestimento aplicado pela técnica de aspersão térmica é largamente utilizado para aumentar a resistência a vários tipos de desgastes tais como: abrasão, fricção, corrosão, além de conferir propriedades elétricas e/ou térmicas superiores ao do metal sem revestimento, através da utilização de ligas cerâmicas e/ou materiais tais como, Mo, Nb, Ti, Al, Cu, intermetálicos, Ni, Mn, entre outros.

2.3 CORROSÃO E TIPOS DE CORROSÃO

A definição mais aceita para o termo corrosão, segundo Gentil (2012), é a de que se trata de um evento de deterioração de um material, na maioria dos casos metálico, cujo agente desencadeante pode ser químico ou eletroquímico, oriundo do ambiente, e com a colaboração ou não de alguma ação mecânica. Esta interação deletéria do material com o meio ambiente culmina em modificações que prejudicam e reduz o desempenho do elemento exposto. Como alterações ruins indesejadas pode-se citar desgastes, variações químicas, micro estruturais ou estruturais, perda de forma e cor, dentre outras. Todas elas, somadas ou não, diminuem o potencial de

uso do material escolhido. Mesmo a deterioração ocorrendo sobre outros tipos de materiais, que não metálicos, também pode ser classificada como corrosão. O processo de corrosão se estabelece sobre os materiais metálicos, de forma natural e espontânea, pois os óxidos metálicos obtidos apresentam níveis de energia livre de Gibbs menores, em comparação com a forma metálica obtida em indústrias siderúrgicas. Desta forma, a tendência predominante é a de que todos os elementos metálicos sejam transformados em seus respectivos óxidos mais estáveis, reduzindo ou eliminando a função e desempenho para os quais todas as peças são projetadas. Vive-se, desta maneira, uma situação paradoxal, onde as peças, máquinas, equipamentos e estruturas são projetados para que tenham o maior tempo de vida útil tecnicamente possível, mas por outro lado, existe uma imposição natural do meio para sua degradação.

Como os problemas de corrosão são vistos com muita frequência e em todos os ambientes naturais ou industriais, como por exemplo, naval, automobilística, transportes, construção civil, meios de comunicação, transmissão de energia, deve-se aplicar medidas mitigadoras ao máximo, para reduzir os prejuízos patrimoniais. Gentil (2012) afirma em sua obra intitulada Corrosão, que as perdas econômicas e financeiras oriundas das ações corrosivas sobre todas as estruturas e máquinas em diferentes atividades produtivas humanas, atingem valores da ordem de 3,5 a 4% de toda a riqueza produzida anualmente por um país. O total de prejuízo pode ser computado como a soma das perdas diretas, traduzidas pela substituição e reparos dos materiais degradados por novos, e pelas perdas indiretas, representadas pelas paradas de máquinas e sistemas, perdas de eficiências produtivas e degradação dos produtos fabricados. Em função do grande prejuízo causado pelos processos corrosivos e pela diminuição do bem-estar da sociedade como um todo, se torna necessário e evidente, a necessidade de se adotar medidas preventivas que eliminem ou pelo menos minimizem tais estragos.

Os eventos corrosivos são determinados, segundo Gentil (2012), como reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas e que ocorrem, de forma geral, na superfície de separação entre o metal e o ambiente corrosivo. Os eventos corrosivos podem ocorrer de diferentes formas, e o conhecimento do mecanismo de ocorrência e as formas assumidas na superfície do metal, são muito importantes para se estudar cada processo em particular e tomar medidas efetivas para sua prevenção e controle das corrosões. Jambo et al (2009) e Gentil (2012) expõem que

os múltiplos tipos de corrosão estão relacionados a causas e mecanismos específicos, ou seja, uma forma ou aparência corrosiva está relacionada a uma causa e a um mecanismo em particular.

Os processos corrosivos podem ser caracterizados pelos seguintes fatores:

- forma ou morfologia;
- causas ou mecanismos;
- fatores mecânicos associados;
- meio corrosivo;
- localização da degradação.

A identificação da morfologia (forma) da corrosão é um passo muito importante na compreensão do mecanismo e por consequência das ações necessárias a serem adotadas para a proteção do material metálico. As principais morfologias verificadas em eventos de corrosão nas superfícies metálicas são:

- uniforme: o processo de corrosão se instala em toda a extensão superficial e a perda de material é uniforme ao longo de sua espessura;
- por placas: as regiões de corrosão ocorrem em superfícies isoladas;
- alveolar: ocorre como o processo anterior, a diferença é que as superfícies dos fundos são arredondadas;
- puntiforme ou por pontos: a corrosão se manifesta em pequenos pontos com grandes profundidades;
- intergranular: a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do metal, degradando rapidamente suas propriedades mecânicas;
- intragranular: a corrosão ocorre internamente aos grãos metálicos;
- filiforme: a forma da corrosão lembra finos filamentos na superfície;
- gráfita: corrosão que se estabelece no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente;
- em torno do cordão de solda: ocorre ao lado das faixas de solda, geralmente em aços inoxidáveis.

2.3.1 Proteção contra corrosão

O processo corrosivo se instala nas peças, máquinas e equipamentos, de modo geral, em suas superfícies. Por se tratar de fenômeno interfacial, ou seja,

aparece nas superfícies divisoras dos metais e do meio envolvente. Proteger as superfícies metálicas do processo de corrosão, passa necessariamente pela intervenção em algum dos três participantes da reação: metal, meio ou interface.

Desta forma, a prevenção da corrosão deve optar por algum dos seguintes métodos ou técnicas:

- seleção de materiais menos suscetíveis e projeto adequado;
- alteração da interface mediante o uso de materiais ou camadas metálicas mais resistentes ao processo corrosivo;
- modificação do meio ambiente por meio da alteração dos parâmetros físicos, químicos ou biológicos de seus constituintes;
- aplicação dos métodos eletroquímicos.

2.3.1.1 Proteção galvânica contra corrosão

As ações necessárias para eliminar, ou pelo menos mitigar a ação corrosiva pelo mecanismo de formação de pilhas galvânicas, são, segundo Gentil (2012):

- isolamento elétrico, mediante o uso de materiais isolantes, dos materiais metálicos com diferentes potenciais de corrosão;
- aplicação de inibidores de corrosão;
- aplicação de revestimentos protetores;
- proteção catódica;
- favorecer relações entre áreas anódicas e áreas catódicas maiores que um, nos projetos.

2.3.2 Aspectos fundamentais da corrosão pelo solo

O solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, os quais são formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do planeta (EMBRAPA, 1999). A matéria mineral sólida do solo é constituída por minerais primários e por minerais resultantes das alterações destes, denominados minerais secundários. Os minerais primários provêm da rocha da qual esse solo se originou (herdados da rocha mãe), persistindo mais ou menos

inalterados na sua composição, tais como: silicatos (SiO_2) e aluminatos (Al_2O_3), óxidos (quartzo, hematita, goethita, rutilo, etc.) e sulfetos (pirita, galena, fosfatos, etc.). Os minerais secundários (menores que 2 micrometros) podem se formar no solo por alteração de produtos resultantes da intemperização dos minerais primários e menos resistentes ou por simples alteração da estrutura de determinados minerais primários. Os minerais secundários concentram-se mais na fração de argila, podendo ocorrer na forma de silte, essencialmente compostos por partículas cristalinas extremamente pequenas (silicatos de alumínio hidratados, com magnésio e ferro substituindo parcialmente o alumínio de alguns minerais). Dessa forma, os minerais de argila (argilo-minerais) são eletronegativos, podendo apresentar zonas de carga positiva em certas condições (KIBRIA, 2011). Os argilo-minerais são formados por intemperização química do solo, constituídos de folhas de cristais com estruturas atômicas repetidas. Existem dois tipos fundamentais de folhas de cristais, tais como: sílica tetraédrica ou alumina octaédrica. A tetraédrica consiste de quatro átomos de oxigênio situados em cada canto, conectados para cada átomo de silício. Na estrutura octaédrica, existem 6 átomos de oxigênios para cada átomo de (alumínio, magnésio, ferro etc.). Pelo fato de toda rocha ser rica em silício, parte dos óxidos de alumínio (KIBRIA, 2011) formados são ressilificados formando a caulinita. A caulinita consiste de uma folha tetraédrica com outra folha octaédrica. Camadas básicas sucessivas interligadas com hidrogênio e/ou hidroxila de um octaédrico com oxigênio de um tetraédrico. Também existe a montmorillonita formada por duas estruturas básica de sílica com uma estrutura básica de alumina. No topo, o silício é ligado por forças de Van der Waals formando uma rede de deficiência em cargas negativas na folha octaédrica. Água e íons trocáveis podem estar presentes, além da existência da Illita composta por duas folhas de sílica e uma de alumina, algo similar a montmorillonita (KIBRIA, 2011), onde a camada básica está ligada em um potássio, neste caso o potássio aufere uma ligação bastante forte. O alumínio por ser um anfótero pode conter hidrogênios trocáveis permitindo trocas catiônicas com potássio, sódio, magnésio, cálcio, etc. Portanto, um solo pode adquirir caráter ácido, neutro ou alcalino, de acordo com as reações químicas envolvidas (KIBRIA, 2011).

Com base no princípio de que os elementos químicos provenientes da decomposição dos minerais são removidos de forma diferencial, algumas relações moleculares, conhecidas como índices de intemperismo químico, são estabelecidas entre os diversos elementos presentes nos solos e rochas para quantificar o grau de

intemperização de um solo. Como consequência da intemperização dos solos, é comum verificar uma relação entre a acidez e a intemperização. Nesse processo, as fontes de acidez são: presença de gás carbônico, presença de fertilizantes, hidrólise do alumínio e adsorção de cátions pelas raízes das plantas. A dissociação natural do gás carbônico: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, faz com que a transferência de H^+ para a fase sólida do solo e liberação de um cátion trocável, o qual será lixiviado com o bicarbonato (ânion acompanhante) intensifique a acidificação do solo (KIBRIA, 2011). Substâncias utilizadas para a fertilização do solo (em particular as baseadas em amônia e uréia) que ao passarem por transformação no solo (pelos seres microrganismos) termina em H^+ , elevando a acidez do solo consoante as reações: Amoniacal: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 = 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ e Uréia: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (o NH_4^+ formado reage no solo como explicado na reação acima). A reação de hidrólise do alumínio, forma íons H^+ , segundo a reação: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$. Em decorrência da acidez, haverá liberação de cátions da estrutura do solo. Esses cátions persistem no solo e são carregados pelas águas da chuva ou podem ser adsorvidos pelas raízes das plantas. Pela definição de acidez, pode-se afirmar que são substâncias que em solução aquosa liberam íons hidrogênio (H^+) de acordo com a seguinte reação: $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$. Portanto, a substância ácida HA, em solução aquosa, fragmenta-se no cátion H^+ e no ânion A^- . A dissolução dos ácidos fortes ocorre completamente e a de ácidos fracos em menor extensão, gerando concentrações muito baixas de H^+ . Suas concentrações são de difícil representação em frações decimais. Desta forma, para uma concentração 0,000001 molar ou 10^{-6} M em H^+ , o pH alcançará o valor 6. De outra forma, quando o pH é 4, leva-se em consideração que o solo apresenta elevada acidez (ALINE, 2005).

2.3.2.1 Estrutura geotécnica do solo

Se observarmos as paredes de uma escavação, notaremos a existência de camadas de solos bem definidas, denominadas horizontes, de espessura variáveis e diferentes. A textura de um horizonte está relacionada com a quantidade relativa de argila, silte e areia, sendo determinada pelas percentagens das partículas pertencentes a vários grupos de diferentes granulometrias. O ciclo evolutivo da formação de um solo é constituído pela fase de transformação das rochas em contato com o meio ambiente (intemperização). A intemperização é composta de 5

estágios principais, conforme segue: Lixiviação (eliminação parcial de bases e aparecimento de acidez na superfície), precipitação e decomposição de matéria orgânica, carbonatação (precipitação menor que a evapotranspiração potencial), alagamento e condições anaeróbicas (devido a drenagem imperfeita) e salinização (aparecimento de cloretos e sulfatos). Como resultado da intemperização, aparece a porosidade do solo definida pela relação entre o volume de vazios e o volume total (CAPUTO, 2016). Considera-se que os solos com elevada porosidade, apresentam o perfil de solo de porosidade homogênea. Por outro lado, solos que apresentam pouca porosidade são solos de porosidade heterogênea, podendo ocorrer cimentação. Pode-se avaliar a condutividade em solos utilizando-se a área de contato e pelos níveis de dissolução de sais que ocorrem no solo. Sua coloração pode indicar seu grau de aeração e também a ocorrência de matéria orgânica proveniente da decomposição de material vegetal. O elemento ferro, seja em qualquer um de seus graus de oxidação, torna-se responsável pela coloração de uma grande variedade de solos. Em solos com elevados níveis de aeração, os compostos de ferro são facilmente levados a um estado de oxidação, ao estado férrico, dando-lhe um aspecto vermelho, marrom ou amarelo. Os solos mais compactados, e portanto, com baixa aeração, apresentam-se acinzentados, indicando a presença de formas reduzidas de ferro. A sedimentação de matéria orgânica, em regiões com maior umidade, dá ao solo uma coloração mais escura. A aeração possibilita reações catódicas de grande importância nas ações corrosivas dos metais presentes no solo, representadas pela redução do oxigênio dissolvido na água. Assim pode-se dizer que solos de fácil aeração como é o caso dos solos arenosos, os metais apresentam melhor desempenho do que em solos de difícil acesso de oxigênio como é o caso dos solos com alto teor de argila. A salinização e o teor de água (umidade) favorecem a capacidade do solo em conduzir a corrente elétrica. Os solos de baixa resistividade elétrica correspondem, portanto, aqueles com resíduos de vegetação e matéria orgânica, e estão situados em locais que permitam o acúmulo de sais, tais como: vales e ao longo dos rios. Os solos de alta resistividade elétrica, por sua vez, são característicos das regiões áridas e isentas de vegetação, das regiões rochosas ou dos locais elevados. A grande importância deste item está no estudo da acidez e dos cátions, principalmente, sódio, potássio, magnésio e cálcio, além do alumínio. Tendo clareza da quantidade destes íons é possível corrigir o solo de tal forma que o seu pH se eleve para valores tais que a

agressividade do solo seja bastante minimizada. As características de um solo são determinadas por uma série de fatores entre os quais podem ser citados: **Origem geológica e localização:** este fator apresenta pouca influência nas características de um solo sob o ponto de vista de corrosão. **Condições climáticas durante a sua formação:** é um fator muito importante, estando diretamente relacionado com as características físicas e químicas. Por exemplo, se no período de formação do solo houver muita precipitação pluviométrica a água lixivia os compostos solúveis mudando completamente a sua composição química. **Condições climáticas durante a sua existência:** as chuvas continuam lixiviando os compostos solúveis após a formação do solo. **Atividade vegetal e animal:** muita atividade vegetal e animal faz com que material orgânico seja incorporado, fazendo parte integrante do solo. O conteúdo de material orgânico pode variar desde 0% (em areia) até 100%. Além disso, a presença de microrganismo vivo no solo pode determinar a corrosão microbiológica dos metais. Classificar o solo, sob o ponto de vista da corrosão, em termos destas características é quase impossível. No entanto, busca-se apresentar uma classificação que seja pronunciada no comportamento dos metais enterrados nos solos. Tal classificação pode ser em: estrutura física e propriedades: físicas, químicas, biológicas e eletroquímicas de solos.

2.3.2.2 Acidez total e pH

Os íons presentes na fase aquosa do solo estão geralmente solubilizados, no entanto, uma solução de solo em água não possui distribuição iônica uniforme, pois a capa iônica difusa em argila ácida apresenta atividade dos íons hidrogênio muito maior que aquela existente entre as partículas na solução verdadeira. Diversos fatores exercem influência sobre a acidez e, portanto, sobre o pH do solo. Dentre os mais importantes destacam-se: tipo dos colóides do solo (argila coloidal ou húmus coloidal); proporção água-solo; sais solúveis e dióxido de carbono no solo (ALINE, 2005). O pH varia de acordo com o teor de água presente no solo. Observa-se uma diminuição do pH dos solos à medida que a umidade dos mesmos diminui. Uma explicação é que a diminuição do teor de água no solo torna maior a concentração de íons H^+ solubilizados, íons estes provenientes da capa iônica da argila (ALINE, 2005). Observa-se que o pH decresce com o aumento da concentração de sais no solo, o que pode ser explicado pela troca iônica efetuada

por alguns cátions, como a acidez trocável H^+ e Al^{3+} , que libera ácidos na solução do solo. O pH decresce, ou a acidez de um solo aumenta, tanto quanto mais elevada for a valência dos cátions presentes no mesmo, o que se deve a maior energia de adsorção desses cátions pelos colóides de argila. Os **sulfatos** de ferro e alumínio são, em alguns casos, empregados como acidificantes do solo, em virtude da acidez hidrolítica que liberam em contato com a água do solo (ALINE, 2005). Na maioria dos estudos com solos, encontra-se o valor de pH do solo em água (pH_{H_2O}) e em solução de cloreto de potássio (pH_{KCl}). A determinação do valor de pH em solução de KCl é realizada quando é desejado saber se os colóides do solo possuem predominância de cargas positivas ou negativas. Existem dois tipos de cargas elétricas nas argilas: as *permanentes*, que são cargas originadas por substituições isomórficas nas estruturas das argilas e independem do pH e as *dependentes do pH*, as quais encontram-se nas superfícies quebradas dos cristais de argila e óxidos. Nas micelas orgânicas existe apenas a carga dependente do pH. As micelas com cargas permanentes apresentam uma carga definida, negativa ou positiva. Porém, micelas cujas cargas dependem do pH, de acordo com este valor, podem adquirir carga positiva (+), negativa (-) ou carga zero (0). Nesta última situação, diz-se que a micela está no **Ponto de Carga zero** (PCz), ou seja, há o mesmo número de cargas positivas e negativas. Assim, em pH maior que o pH do PCz, as micelas adquirem cargas negativas, e em pH menor que o pH do PCz, cargas positivas. O PCz pode ser determinado através da titulação potenciométrica na suspensão de solo em água e em solução de KCl 1mol/L. Os titulantes usados são HCl (meio ácido) e NaOH (meio básico). Assim a variação do pH é obtida pelo pH_{KCl} e pelo pH_{H_2O} . Quando a $\Delta pH = 0$, obtém-se o PCz (Ponto de Carga zero). Quando a $\Delta pH > 0$, o colóide apresenta cargas positivas (+) e quando a $\Delta pH < 0$, o colóide apresenta cargas negativas (-). A determinação de pH em solução normal de cloreto de potássio propicia a obtenção de resultados que são independentes da posição dos eletrodos e os potenciais de junção não exercem influência. A adição de KCl provoca troca iônica intensa aumentando a força iônica da solução, intensificando a ação dos íons H_3O^+ e outros doadores de prótons (ex. Al^{3+}) (ALINE, 2005).

2.3.2.3 Potencial redox do solo

O nível de potencial redox pode ser traduzido pelo potencial de oxidação e redução de um ambiente. Um meio com características oxidantes apresenta um potencial redox positivo (mais elementos oxidantes que redutores). Utilizando-se o potencial redox é possível projetar uma afirmação de que o solo se apresenta aeróbio ou anaeróbio e ainda, se compostos químicos tais como óxidos de ferro ou nitratos passaram por uma redução química ou ainda estão presentes nas suas formas oxidadas. O processo de medição do potencial redox pode ser usado para identificar as condições do solo em relação à presença de seres bacterianos anaeróbios, como por exemplo as bactérias redutoras de sulfato. Os níveis do potencial redox são determinados através do uso de um eletrodo de metal inerte, comumente utilizado o metal platina, em circuito com um eletrodo de referência (ALINE, 2005).

2.3.2.4 Ânions carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos

As partículas dos ânions carbonatos e bicarbonatos são vistas como associadas com a redução do pH do solo. Por outro lado, íons cloreto aumentam a condutividade do solo e formam substâncias resultantes de corrosão, solúveis, e que tornam o metal suscetível a processos corrosivos. Esses íons produzem o ácido clorídrico, diminuindo o pH do solo. Concentrações com níveis superiores a 180 ppm de cloreto aumentam de forma significativa a corrosão. Verifica-se que a diminuição da resistividade indicada do solo, está vinculada com o aumento a concentração de íons cloreto, facilitando o desenvolvimento das correntes de corrosão (ALINE, 2005). Íons sulfato presentes no solo são comumente associados à presença de matéria com forte solubilidade. Em acréscimo, o sulfato apresenta a função nutriente às bactérias redutoras de sulfato (BRS) que, se estiverem presentes, tendem a aumentar significativamente a taxa de corrosão do aço (ALINE, 2005). A presença de sulfeto indica um potencial de avaliação de solos pelo fato deste íon ser resultante do processo metabólico de redução de íons sulfato ou sulfito por bactérias redutoras de sulfato presentes no meio. Concentrações superiores a 0,5 ppm de sulfeto sinalizam um solo muito corrosivo, e ainda concentrações mínimas em traço é indesejável, posto que esses microrganismos são capazes de acelerar a taxa de

corrosão do aço (ALINE, 2005). A água (umidade do solo) promove a ionização dos eletrólitos presentes no solo, completando assim, o circuito do processo corrosivo. Existe uma relação inversa entre o volume d'água e a concentração de oxigênio no solo. Em solos secos, as condições tornam-se mais aeróbias e as taxas de difusão de oxigênio são maiores (ALINE, 2005).

A condutividade em solos do fluido nos poros assim como acontece como em cargas superficiais, geralmente cátions são atraídos para os organometálicos. Imediatamente camadas de carga espacial adjacentes, são adsorvidas com íons fixos. Em solo seco, cátions adsorvidos estão firmemente seguros nos organometálicos negativos. Após neutralização desses organometálicos negativos, excessos de cátions presentes se precipitam como sais. Os sais precipitados, ficam presentes na umidade existente no solo. Assim, uma alta produção de cátions está ao redor dos organometálicos. Para equalizar a concentração de cargas há uma difusão de cargas através da estrutura existente. Nas camadas adjacentes adsorvidas existem íons positivos e negativos móveis. A distribuição de cargas superficiais é conforme a camada difusa na teoria da dupla camada. Quando um potencial elétrico é aplicado, íons da dupla camada acabam migrando e na presença da água há uma interação entre íons da água e íons dos organometálicos. A distribuição de carga ao redor de um organometálico é conforme a teoria da dupla camada (KIBRIA, HOSSAIN, 2012).

2.3.2.5 Aspectos físico-químicos do solo

A condutividade elétrica ocorre principalmente devido ao deslocamento de íons dissolvidos na umidade do solo. Quando a umidade aumenta de um solo seco para um solo saturado, íons adsorvidos nos organometálicos são atraídos. Assim a mobilidade de cargas aumenta com o aumento da umidade. Cargas elétricas livres causam um decréscimo da resistividade pela aplicação de um campo elétrico. A resistividade do solo decresce rapidamente com o aumento da umidade, de acordo com uma curva não linear decrescente de primeira ordem dividida em várias zonas, baseadas nas diferentes condições de umidades. Esses seguimentos correspondem a: água adsorvida, filme de água, filme de água capilar, zona de água capilar e zona de água gravitacional (KIBRIA, HOSSAIN, 2012).

A resistividade do solo decresce rapidamente na zona de “água adsorvida”. Nessa zona, íons existentes dentro da umidade do solo estão imóveis. No entanto, os dipolos da água criam um patamar de resistividade. Por isso, a resistividade decresce rapidamente nessa zona. Na zona de “filme de água” as ligações químicas são similares às ligações de Van Der Waals. Nessa zona, a resistividade do solo decresce menos rápido do que na zona de “água adsorvida”. Com o aumento da espessura da zona de “filme de água” começa a aparecer trincas formando a zona de “filme de água capilar” aumentando a presença de água devido ao efeito de capilaridade. Com o aumento da umidade nessa zona, forma-se a zona de “água capilar”. Nessa zona, aparecem forças de atração entre as moléculas que se tornam maiores que as forças capilares, fazendo com que a resistividade decresça menos rápido que na zona “filme de água capilar”. Como consequência, acontece o mesmo para a zona de “água capilar”. Finalmente na zona de “água gravitacional”, a mobilidade de carga elétrica se torna independente dos movimentos das moléculas de água. Nesta zona a condutividade elétrica se torna independente (permanece constante) com a quantidade de água adicionada ao solo (KIBRIA, HOSSAIN, 2012). É comum obter os dados de resistividade mínima a partir do estágio final desta curva. Para resistividade mínima acima de $1\,000\ \Omega\ m$ é indicativo de que o solo não é agressivo, para resistividade mínima entre $(250\ a\ 1000)\ \Omega\ m$, o solo é pouco agressivo, para resistividade mínima entre $(70\ a\ 250)\ \Omega\ m$, o solo é de média agressividade, para resistividade mínima entre $(25\ a\ 70)\ \Omega\ m$, o solo é agressivo, porém para resistividade mínima abaixo de $25\ \Omega\ m$ é forte indicativo de solo muito agressivo (IEEE STD 837, 2002).

Pode-se avaliar a existência de corrosão de fundações tipo grelhas (pés de torres) pelas reações de dissolução anódica do aço e a redução catódica do hidrogênio e/ou oxigênio. Pode-se afirmar que a corrosão está intimamente ligada com a polarização anódica, catódica e com a resistência do solo. Solos que apresentam altas resistividades, tendem a indicar que o potencial de corrosão do aço se avizinha da zona de imunidade do ferro. Apresentando, assim, baixas taxas de corrosão.

Gases com origem atmosférica, como oxigênio, dióxido de carbono, gás sulfídrico, óxidos de enxofre e de nitrogênio, podem intensificar as ações corrosivas. A presença do O_2 no solo possibilita o aumento das taxas corrosivas, pois passa por

redução na área catódica. Desta forma, pode-se afirmar que solos pouco ou não-aerados mostram-se menos corrosivos. Isso é verdadeiro, desde que:

- Não se tenha a presença de bactérias anaeróbicas, o que significaria um aumento na taxa de corrosão nos solos pouco ou não aerados.
- Não haja a possibilidade da formação de uma pilha de aeração diferencial, ou de oxigenação diferencial, onde a área menos aerada é a anódica.
- A aeração pode afetar a corrosão pelo solo não somente pela ação direta pelo oxigênio, na formação dos produtos de corrosão, como também, indiretamente, pela reação do oxigênio com agentes orgânicos complexantes, diminuindo a possibilidade de estimulação das células de ação local.
- Havendo uma diferença de aeração, cria-se a pilha de aeração diferencial ou oxigenação diferencial, na qual a área anódica, onde ocorre a corrosão, será a menos aerada. Esse tipo de corrosão pode aparecer quando:
- Em solos de diferentes teores de água e de oxigênio. A corrosão vai se processar com mais intensidade na área menos aerada;
- Instalações parcialmente enterradas – as áreas menos aeradas são aquelas abaixo da superfície do solo, a alguns centímetros dessa superfície.
- Estruturas com parte enterrada em solo argiloso e parte em solo arenoso – a parte corroída será aquela colocada em meio argiloso, por ser menos aerada, conforme prediz a teoria da corrosão por aeração diferencial.

Em resumo, a intensidade da corrosão pelo solo depende do teor de umidade, da composição química e do pH do próprio solo. Na prática de corrosão, utiliza-se comumente o valor da resistência elétrica do solo como índice de sua agressividade. Um solo de resistência baixa é mais agressivo, possui umidade permanente e sais minerais dissolvidos, enquanto que um solo de resistividade elevada é menos agressivo e possui menos umidade e sais minerais dissolvidos.

Segundo Gentil (2003), a velocidade de corrosão no solo não é muito influenciada por pequenas variações na composição ou estrutura do material

metálico, sendo mais influente a natureza do solo. Este pode ser considerado como um dos meios corrosivos mais complexos, pois sua natureza pode ser influenciada por diversas variáveis, a saber: **permeabilidade do solo:** os solos mais permeáveis permitem maior aeração de estrutura e, conseqüentemente maior taxa de corrosão; **presença de bactérias:** certos tipos de bactérias podem acelerar os processos corrosivos, em condições particulares; **presença de poluentes:** os poluentes, de um modo geral, podem tornar o solo mais agressivo. A ação corrosiva pode ser originada por uma dessas variáveis, mas normalmente ocorre a combinação das mesmas, acelerando o processo corrosivo. Por isso há uma preocupação em correlacionar os dados de perdas de massa com fatores externos e com parâmetros biológicos, físico-químicos e eletroquímicos de solos.

A corrosão de estruturas enterradas pode ser causada tanto pelas propriedades físico-químicas, eletroquímicas e biológicas do solo (agressividade específica) como por fatores externos que interferem no processo de corrosão (agressividade relativa).

Dentre os fatores externos, os de maior importância são as correntes de fuga e a presença de metais dissimilares em contato. No primeiro caso, a avaliação das correntes pode ser feita utilizando-se a medição do potencial de corrosão. No segundo caso, a avaliação deverá ser feita por meio de inspeção local ou de análise dos dados de projeto sobre os materiais utilizados.

A agressividade específica por sua vez, está intimamente ligada às propriedades locais do solo, tais como: resistividade elétrica, teor de umidade, acidez ou alcalinidade, permeabilidade, presença de sais solúveis, microrganismos e outras. Estes fatores atuam de forma conjunta e assim, a corrosividade dos solos não deve ser avaliada com base em propriedades isoladas.

2.3.2.6 Avaliação da agressividade do solo

Muitos pesquisadores vivem situações onde haja necessidade de avaliar os níveis de agressividade do solo de forma imediata, levando-os a estudar métodos de medidas indiretas que estão baseados na correlação das propriedades do solo. Daí, surgiram diversos critérios avaliativos da agressividade dos solos usando-se suas propriedades. Alguns dos métodos ou critérios existentes na literatura situam-se a seguir.

2.3.2.6.1 Critério da sobretensão do hidrogênio

Em um processo corrosivo, durante a polarização, o metal se transforma em cátions passando para a solução eletrolítica, onde teremos uma semi-reação () anódica liberando “Ze” na superfície do metal ao produzir um cátion na solução. Esta reação anódica só poderá ocorrer se houver outra semi-reação ($2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$) catódica que consuma esses elétrons, podendo ser o hidrogênio e/ou o oxigênio $O_2 + H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$. Estes equilíbrios podem existir em qualquer solução aquosa dependendo do pH da mesma. Devido à existência da redução dos íons de hidrogênios existentes no solo úmido, foi possível estabelecer o seu grau de corrosividade, pela determinação da sobretensão do hidrogênio (STH_2), obtido a partir do $E_{rep} = -730$ mV, obtido no solo em estudo (ER23).

Para se determinar o valor da sobretensão de hidrogênio (STH_2) para o solo em estudo (SILVA, BRASIL, 2009), foi necessário obter o valor do pH e o valor do E_{rep} . Com o valor do pH=6,67 foi encontrado o valor do potencial estacionário ou potencial de estabilidade, ou potencial reversível ou potencial de equilíbrio do hidrogênio ($E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}$) a partir dos parâmetros de cálculo indicados pela Equação (01).

$$E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+} = E_{Estac, P, I=0}^{H_2/H^+} - pH \times 60 = -60 \times 6,67 = -400mV \quad (01)$$

Sendo:

($E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}$) é o potencial estacionário quando a corrente externa é zero

($E_{Estac, P, I=0}^{H_2/H^+}$) é o potencial estacionário padrão quando a corrente externa é zero, isto é, potencial estacionário quando a corrente externa é zero e quando está sob as condições padrões. Por convenção o seu valor numérico é zero.

O potencial obtido na equação (01) está referenciado com o eletrodo de hidrogênio, que pode ser escrito como $E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}(H_2)$. Como o potencial de repouso está referenciado ao eletrodo de referência calomelano ou prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), que pode ser escrito como $E(H_2)/(Ag/AgCl)$, necessitamos fazer a

diferença entre o potencial de repouso com o potencial estacionário em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata. Para isso, será necessário uniformizar as unidades. Para o solo ER 23 estudado nesta dissertação, o qual apresenta um pH de 6,67, o potencial em relação ao calomelano foi de – 640 mV, conforme mostra a equação (02).

$$E_{Estac,I=0}^{H_2/H^+}(AgCl) = E_{Estac,I=0}^{H_2/H^+}(H_2) + E(H_2)/(Ag/AgCl) = -400 - 240 = -640mV \quad (02)$$

Sendo:

$(E_{Estac,I=0}^{H_2/H^+}(AgCl))$ é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata

$(E_{Estac,P.,I=0}^{H_2/H^+}(H_2))$ é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de hidrogênio

$(E(H_2)/(Ag/AgCl))$ é o potencial do eletrodo de hidrogênio em relação ao eletrodo de Ag/AgCl

O potencial de repouso da maioria dos metais em meio aquoso é negativo. Em um potencial negativo o H^+ e/ou o “ O_2 ” poderão estar recebendo os elétrons produzidos pela oxidação do metal. Este sistema do metal se corroendo é um processo que pode atingir um estado estacionário, onde as duas velocidades (anódica e catódica) das meias reações se igualam e não mais mudam por um longo tempo. No presente caso há produção de massa, o processo é irreversível (fora do equilíbrio), com produção de entropia, não sendo governado pelas leis do equilíbrio eletroquímico. A cinética do processo irá determinar se a corrosão irá progredir ao longo do tempo ou se será diminuída formando algum tipo de óxido na superfície do metal. O potencial de repouso (E_{rep}) é definido por duas polarizações, uma anódica e outra catódica, é portanto, um potencial cinético sem carácter termodinâmico.

O valor da STH_2 do aço imerso no solo ER23, foi obtido de acordo com a equação (03).

$$STH_2 = E_{rep} - E_{Estac,I=0}^{H_2/H^+}(AgCl) = -730 + 640 = -90mV \quad (03)$$

A classificação de solos de acordo com este critério de Silva e Brasil (2009), indica solo bastante corrosivo para valores de STH_2 mais negativos que – 150 mV. Solo não corrosivo para valores de STH_2 mais positivos que 0 mV e solos de média agressividade para valores de STH_2 entre (0 a – 150) mV.

2.3.2.6.2 Índice de Trabanelli ou Steinrath

Este critério avaliativo se mostra muito completo, sendo sua avaliação do nível de corrosão dos solos mediante o uso de suas propriedades, foi inicialmente apresentado por Steinrath. Este método ou critério necessita do uso de sete parâmetros: resistividade, íons cloreto, íons sulfato, potencial redox, pH, teor de umidade e íons sulfeto. O método desenvolvido por Steinrath atribui índices parciais de corrosividade a cada parâmetro observado. A análise destes índices parciais fornecem uma avaliação dos níveis absolutos de agressão do solo em estudo (TRABANELLI, ZUCCHI, ARPAIA, 1972).

2.3.2.6.3 Critério de Starkey e Wight

Este critério analisa o processo de corrosão pelo solo decorrente de uma ação microbiológica, a qual é associada ao potencial redox. O potencial redox indica uma tendência, mas não comprova a ocorrência do fenômeno (STARKEY, WIGHT, 1971). Potencial redox acima de 400 mV é indicativo de que o solo não tem bactérias redutoras de sulfatos, para potenciais entre 200 a 400 a situação é duvidosa, porém para potenciais redox abaixo de 200 mV é forte indicativo de presença de bactérias redutoras de sulfato (STARKEY, WIGHT, 1971).

2.3.2.6.4 Critério de Booth

O critério de avaliação da corrosividade conforme proposto por Booth (1967), considera como parâmetros importantes a resistividade e o potencial redox do solo. O teor de água do solo é utilizado como um parâmetro adicional. Os solos com baixos valores de potencial redox proporcionam um ambiente adequado ao desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato (BOOTH, 1967). Umidade acima de 30% é indicativo de que o solo é corrosivo, para umidade entre (20 a 30)% a situação é duvidosa, porém para umidade abaixo de 20% é forte indicativo de solo não corrosivo (BOOTH, 1967). O critério da resistividade é idêntico ao critério de Trabanelli (1972) e o critério do potencial redox é similar ao critério de Starkey e Wight (1971).

2.3.2.6.5 Critério de Girard

O critério de avaliação da corrosividade conforme proposto por Girard (1970), considera como parâmetros importantes a resistividade, a acidez total e a umidade. A acidez total está relacionada com o pH da seguinte forma (SILVA, FRIEDRICH, TERSARIOL, 2006): acidez de 0,118 mEq/litro é igual ao pH=7. Acidez de 0,235 mEq/litro é igual ao pH=6. Acidez de 1 mEq/litro é igual ao pH=5. Acidez de 2 mEq/litro é igual ao pH=4. O critério da resistividade é idêntico ao critério de Trabanelli (1972). O critério da umidade é idêntico ao critério de Booth (1967) e o critério da acidez total (GIRARD, 1970) (convertido para valores de pH) é conforme segue: Para pH acima de 6 é indicativo de que o solo é pouco agressivo, para pH entre 4 a 6 o solo é medianamente agressivo, porém para pH abaixo de 4 é forte indicativo de solo agressivo (BRADFORD, 2002).

2.3.2.6.6 Critério de Stratfull

Este critério é baseado no valor do pH e na resistividade do solo. Este critério de avaliação é apresentado na forma de gráfico contendo várias retas de pH com várias curvas de resistividade. As coordenadas x e y estão relacionadas com valores de taxa de corrosão em milésimo de polegadas por ano e, portanto, é necessário fazer a conversão de unidades para obter o valor da taxa de corrosão em $\mu\text{m}/\text{ano}$ (STRATFULL, 1961).

2.3.2.6.7 Critério normalizado pelo departamento de transporte USA

Este critério é baseado no valor do pH e na resistividade do solo. Este critério de avaliação é apresentado na forma de gráfico contendo várias retas de pH com várias curvas de resistividade. As coordenadas x e y estão relacionadas com anos faltantes para início da perfuração de um duto enterrado com espessura de 6 mm (SERRA, 2006).

2.3.3 Corrosão e caracterização eletroquímica

2.3.3.1 Aspectos fundamentais das técnicas eletroquímicas

2.3.3.1.1 Potencial de eletrodo

Ao mergulharmos um metal em uma solução eletrolítica se inicia uma troca contínua de íons metálicos entre a fase cristalina e a fase aquosa. A velocidade de troca em uma direção não será igual ao da outra no sentido contrário. Predominará a direção que diminua a energia livre do sistema. À medida com que os íons do metal são dissolvidos na solução carregando-a positivamente, no metal cresce a carga negativa (devido ao excesso de elétrons deixados no metal). Cria-se então uma diferença de potencial na interfase metal/solução. Esta diferença de potencial crescerá até alcançar um valor no qual a variação da energia de troca dos íons entre metal e solução seja nula. Ao valor desta diferença de potencial estável, denominado de “potencial de equilíbrio” E_{eq} , dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Quando um metal é mergulhado em uma solução que contenha íons deste mesmo metal, ocorrerá que íons de metais nobres, como a platina, tenderão sempre a abandonar a solução para se depositar na superfície do metal, que terá um potencial positivo em relação à solução. Por outro lado, nos metais menos nobres, como o ferro e o zinco, seus íons tenderão sempre a passar para a solução para adquirir potenciais negativos em relação à solução.

Em técnicas experimentais, o potencial de um eletrodo não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, a diferença de potencial entre dois eletrodos pode ser medida. Assim, torna-se possível obter o potencial de um eletrodo de trabalho “ET” construindo-se uma pilha com este eletrodo mais um eletrodo de referência “ER” cujo potencial seja estável e possa facilmente ser reproduzido. Estudando-se os aspectos da eletroquímica, tomou-se como padrão de medidas os níveis do potencial do eletrodo normal de hidrogênio “EH”, adotando-se como valor convencional, o número zero. Em função das dificuldades da construção de eletrodos de hidrogênio, adotam-se outros eletrodos de referência. Os níveis de potenciais de equilíbrio mensurados e com a ajuda desses eletrodos de referência, podem ser convertidos para a escala do hidrogênio quando se fizer necessário. O

eletrodo padrão de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado), largamente usado, apresenta um potencial de -230 mV em comparação ao “EH”.

2.3.3.1.2 Potencial de repouso

Para a compreensão mais refinada do termo potencial de repouso, se faz necessário um melhor entendimento do uso do termo interfase e não interface. O termo interface é usado para representar uma superfície que separa outras duas fases, aplicável em sistemas que envolvem uma mesma superfície (por exemplo: equilíbrio líquido-vapor). O verbete interfase está associado a uma mudança “volumétrica” das propriedades levando em consideração a superfície do metal e o meio da solução. Define-se o potencial de repouso como o potencial de circuito aberto em condição quase constante, quando a situação estacionária ou próximo disto for atingida na interfase metal/solução. Quando se fala em potencial de corrosão, indica-se tratar de potencial que mostra o comportamento do processo irreversível considerando a reação catódica e a reação oxidativa do ferro em um lapso temporal de estabilização doravante estudado.

Dá-se o nome de potencial de circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nerst (BARD, FAULKNER, 1980), como por exemplo, o eletrodo de hidrogênio em uma solução ácida desaerada, ou platina imersa em uma solução desaerada de Fe(II)/Fe(III). Neste equilíbrio a equação de oxidação é Fe(II)/Fe(III) e a equação de redução é Fe(III)/Fe(II). O potencial de circuito aberto para este sistema é o potencial termodinâmico ou potencial de equilíbrio deste sistema reversível.

É possível a partir de medidas de transitórios de potencial de circuito aberto (E_{oc}) e de determinação de potencial de corrosão (E_{corr}) obter uma série de informações sobre o comportamento de diferentes interfases eletroquímicas utilizando um experimento simples, empregando equipamento de baixo custo. Existe a possibilidade de absorver conceitos fundamentais, partindo para técnicas mais refinadas que contribuam para a confirmação ou questionamento das conclusões previamente alcançadas, ampliando os conhecimentos. O acompanhamento do potencial de repouso com o tempo permite fazer comentários da interfase

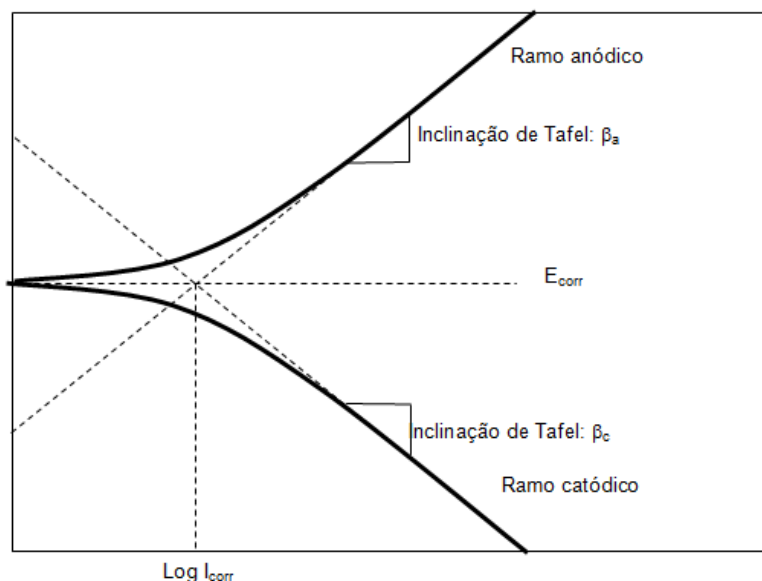
metal/eletrólito, como por exemplo fazer comparações dos valores de potenciais de repouso (E_{rep}) obtidos e auferir o nível de polarização da interfase ou se está em equilíbrio. Variações do potencial de repouso com o pH pode informar sobre a tendência termodinâmica do material metálico, sobre o caráter ativo/passivo de um material metálico, sobre a agressividade do eletrólito, sobre a acidificação ou alcalinização do eletrólito e sobre a intensidade das reações catódicas de redução do hidrogênio e do oxigênio.

Na maioria dos sistemas envolvendo um metal imerso em um eletrólito, o potencial de repouso, corresponde a um potencial misto, uma condição de “envolvimento” entre desiguais processos, onde existe no mínimo um processo de oxidação e pelo menos um processo de redução. Tomemos como exemplo um eletrodo de zinco imerso em uma solução de ácido clorídrico. O processo de oxidação é $Zn/Zn(II)$ e o processo de redução é H_2/H^+ . O potencial de repouso neste caso, corresponde a condição em que o processo irreversível, fora do equilíbrio, descrita acima, está ocorrendo no instante t .

2.3.3.1.3 Polarização

Quando dois eletrodos diferentes (em relação ao potencial de equilíbrio) são mergulhados em um eletrólito aquoso, de modo a constituir uma célula galvânica, haverá uma diferença de potencial entre eles. Ao fechar o circuito elétrico, é estabelecido um fluxo de elétron do eletrodo anódico para o eletrodo catódico que dependerá da resistência total do circuito, isto é, a soma das resistências dos condutores metálicos e eletrolíticos e da resistência de películas (óxidos e produtos de corrosão) na superfície do metal. No estudo da eletroquímica, este fluxo de elétrons é tratado na forma de densidade de corrente. Ao aumentar a densidade de corrente, o potencial do eletrodo anódico se afasta de seu potencial de equilíbrio e se aproxima do potencial do eletrodo catódico e vice-versa. Com isso, a diferença do potencial entre os eletrodos diminui. Ao deslocamento dos potenciais de eletrodo a partir de seus valores de equilíbrio E_{eq} , como o resultado da passagem de uma corrente entre eles, é chamada de “polarização”, ou seja, a polarização anódica no ânodo e a polarização catódica no cátodo, conforme mostra a FIGURA 6.

FIGURA 6 - RELAÇÃO DE POTENCIAL COM O LOG I PARA UM PROCESSO CORROSIVO



FONTE: Vetter (1967).

LEGENDA: β_a = Inclinação de Tafel anódico; β_c = Inclinação de Tafel catódico; I_a = Corrente anódica; I_{corr} = Corrente de corrosão;

I_c = Corrente catódica; e_a = Exponencial anódico. e_c = Exponencial catódico. I_{Apl} = Corrente aplicada

E_{corr} = Potencial de corrosão. ΔE = Variação do potencial para uma dada corrente aplicada.

2.3.3.1.4 Parâmetros eletroquímicos (potencial de repouso)

No ponto de interseção das duas curvas (vide FIGURA 6), os dois processos ocorrem com o mesmo nível de corrente, isto é, a intensidade de corrente anódica é igual o nível de corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é chamada corrente de corrosão I_{corr} e é diretamente relacionada à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o potencial de corrosão E_{corr} .

2.3.3.1.5 Parâmetros eletroquímicos (resistência de polarização linear)

A resistência de polarização linear é comumente usada para obter a corrente de corrosão e por consequência obter a taxa de corrosão. Para obter a resistência de polarização linear é comum usar a teoria de potenciais de eletrodos. Nessa teoria

faz-se a consideração do método de aproximação de baixos potenciais, onde se correlaciona, reações anódicas e catódicas envolvidas no processo.

A FIGURA 6 mostra como pode ser obtido o potencial de corrosão (E_{corr}), potencial que mostra o comportamento do processo irreversível envolvendo a reação catódica (provavelmente redução do hidrogênio) e a reação de oxidação do ferro em um determinado tempo de estabilização ora em estudo.

Quando o potencial aplicado estiver próximo ao potencial de corrosão, pode-se associar o processo a uma série convergente e assim obtém-se a resistência de polarização linear (R_{pl}). O procedimento experimental para obter a (R_{pl}) envolve ensaios com a polarização do corpo-de-prova, porém numa faixa de potencial muito reduzida (geralmente de 5 a 20 mV) em relação ao potencial de corrosão. Portanto, a resistência à polarização linear (R_{pl}) é definida como a inclinação da reta de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão.

2.3.3.1.6 Parâmetros eletroquímicos de Tafel

A interfase de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interfase pode ser analisado pelas curvas de polarização (curvas $E \times i$), em condição estacionária. Estas curvas representam o registro da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material. Na FIGURA 6, encontra-se uma representação típica onde são mostradas as curvas de polarização anódica com a inclinação anódica e catódica com inclinação catódica num diagrama monologarítmico, além do potencial de corrosão e da função log da densidade de corrente de corrosão.

Embora seja um método bastante tradicional, as informações obtidas a partir das curvas de polarização são muito limitadas do ponto de vista cinético. Apenas o processo mais lento, dentre as diversas etapas usualmente envolvidas nos processos de interfase (transporte de massa entre a interfase e o seio da solução, recobrimento da superfície por espécies adsorvidas, transferência de carga na interfase, formação de filmes na superfície do eletrodo e queda ôhmica na solução e/ou filme), será o responsável pela curva obtida.

Observa-se nas curvas de Tafel para altos valores de diferenças de potenciais $|\eta|$ (tanto para o lado anódico, quanto para o lado catódico), que a

influência da reação catódica sobre o ramo anódico e vice-versa torna-se dispensável para valores bastante distantes do E_{corr} . Para estas condições, adota-se como prática nos trabalhos experimentais de corrosão eletroquímica, desprezar valores de correntes anódicas (i_a) e que contribuam com menos de 1% da corrente

catódica (i_c) e vice-versa, ou seja, quando $i_a \leq 0,01 \cdot i_c$ temos, $\frac{i_a}{i_c} \leq 0,01$ e então

temos $\frac{e^{-\alpha n F \eta}}{e^{(1-\alpha) n F \eta}} \leq 0,01$, que com o devido tratamento matemáticos temos $|\eta| > 0.059/n\alpha$, desta forma para a obtenção das constantes de Tafel pelo método de aproximação de alto potencial, utiliza-se um $|\eta| > 118$ mV que corresponde à sobretensão de segurança do H_2 cujo $n\alpha = 1/2$ a partir do qual, construindo-se a curva de polarização catódica obter-se-á uma reta semelhante à reta de Tafel.

Na medida da velocidade de corrosão, pode-se usar o método de aproximação de altos potenciais, pois uma das exponenciais pode ser desprezada. A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e, conseqüentemente, a sobretensão deve ser maior que 118 mV. Nestas condições é perfeitamente possível a obtenção das constantes de Tafel (β_a e β_c) e é sempre preferível estar, pelo menos, em uma década de linearidade após os 100 mV mais catódicos, para o trecho eleito na obtenção da reta.

No momento em que um potencial E , diferente de E_{corr} , é posto a um metal por meio de uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação, temos uma sobretensão η . A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação η foi deduzida por Butler-Volmer (VETTER, 1967) para situações de equilíbrio eletroquímico. Nas condições de corrosão, usa-se uma analogia às equações de Butler-Volmer (VETTER, 1967) verificada empiricamente por Tafel (VETTER, 1967).

$$\beta_a = 2,303RT/\alpha nF \quad (01)$$

$$\beta_c = 2,303RT/(1-\alpha)nF \quad (02)$$

Sendo:

R , F e α , são respectivamente: a constante dos gases ideais, a constante de Faraday, αn é o coeficiente de transferência de carga, T é a temperatura de trabalho e “ n ” é o número de oxidação da espécie eletroativa.

Na FIGURA 6 e a partir do potencial de corrosão, é feita uma varredura para o sentido catódico, medindo para cada sobretensão a corrente característica. Assim constroem-se um ramo independente que, à medida que a polarização avança, aproxima-se da reta de Tafel prevista na curva catódica da FIGURA 6. A extrapolação desta reta ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão I_{corr} (vide FIGURA 6).

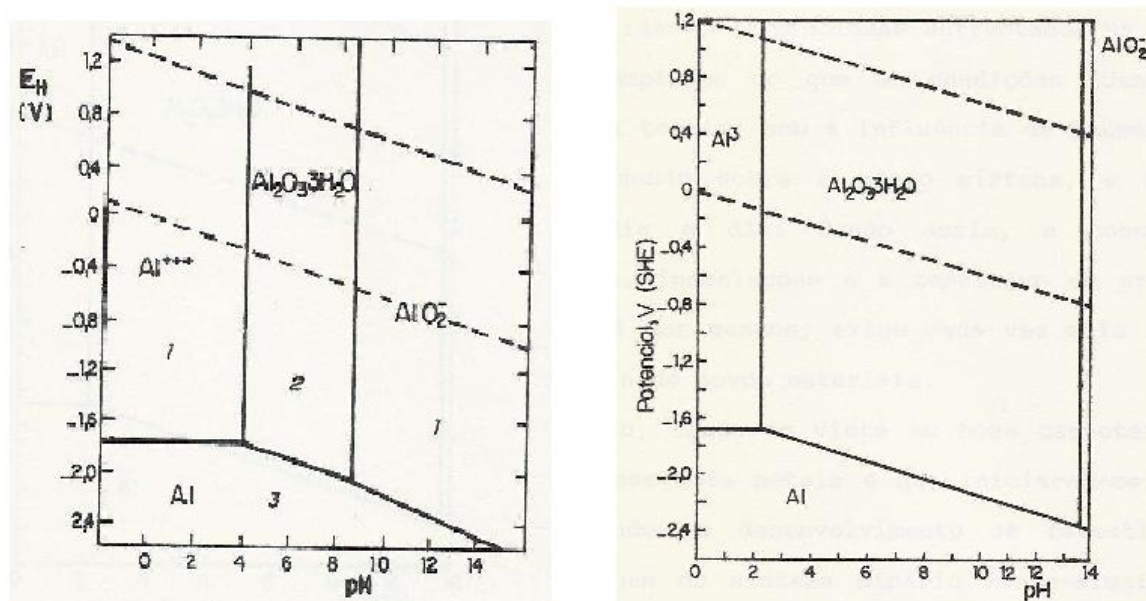
2.4 CENÁRIO CIENTÍFICO: ASPERSÃO TÉRMICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

2.4.1 Alumínio

O alumínio metálico possui resistência à corrosão para algumas soluções ácidas em temperatura ambiente (ácido acético; ácido cítrico; ácido tartárico; ácido bórico), algumas soluções alcalinas NH_4OH ($> 10\% < 50^\circ\text{C}$); $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Na_2SiO_3 ($10\% < 50^\circ\text{C}$) e sais solúveis (sulfetos, nitretos, fosfatos e acetatos de NH_4 , Na, K, Ca, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Al).

O alumínio tem características de resistência à corrosão em meios corrosivos distintos, além das zonas de imunidade, passivação e corrosão especificada pelo seu diagrama de Pourbaix. O alumínio apresenta-se termodinamicamente estável somente em potenciais muito baixos, devido a sua capacidade de formar (quando em contato com o ar) uma densa camada de óxido protetora denominada de alumina. Na FIGURA 7A é apresentado o diagrama de equilíbrio termodinâmico (DELAHAY, POURBAIX, 1950) para o sistema alumínio/água a 25°C e pressão de uma atmosfera. Em presença de ânions tais como sulfatos e cloretos, a camada de óxido de alumínio pode reagir formando sais solúveis em água. Estes sais também podem ser incorporados ao retículo cristalino formando uma variedade de complexos e sais básicos, deixando o óxido altamente resistente desde que não esteja exposto ao um meio extremamente ácido (abaixo de $\text{pH}=2,5$). Em ambiente marítimo, a influência de íons cloretos, o óxido de alumínio torna-se permeável, possibilitando o início de corrosão por pites.

FIGURA 7 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL VS PH PARA O SISTEMA: A) ALUMÍNIO-ÁGUA, B) ALUMÍNIO EM ÁGUA CONTENDO $10^{-1}M$ DE SULFATO DE ALUMÍNIO À $25^{\circ}C$



FONTE: Delahay e Pourbaix (1950).

2.4.2 Zinco

O zinco é o metal mais aplicado na indústria. Este metal tem sido aplicado sobre o aço desde o século passado; e aponta como principal característica, em defeitos no revestimento, o potencial de proteger catodicamente o substrato. A principal limitação é o seu desempenho em atmosferas industriais caracterizadas por uma umidade condensada ácida, nas quais a taxa de dissolução do zinco é elevada, o que determina uma proteção anticorrosiva de curta duração.

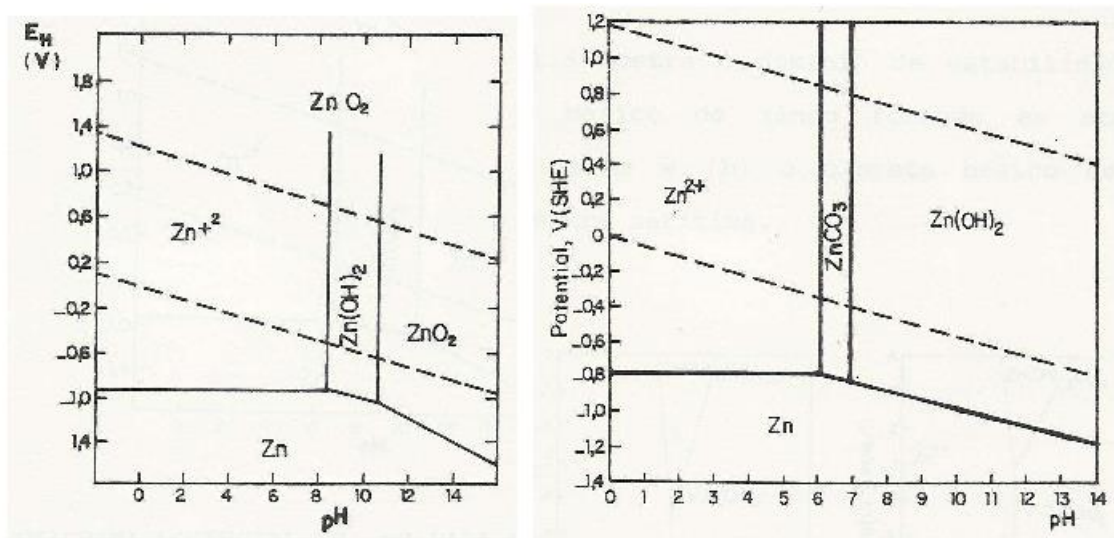
Tendo em vista as boas características do alumínio e do zinco é que foram desenvolvidas diversas ligas Zn-Al para o revestimento do aço, com um desempenho anticorrosivo superior ao desses metais aplicados individualmente. Assim dispõe-se atualmente para esse fim, liga Zn-Al próxima à composição Zn-15%Al aplicadas pelo processo de aspersão térmica (BARD, 1985; LECLERCQ, BENSIMON, 1976).

Na FIGURA 8A é apresentado o diagrama de equilíbrio termodinâmico para o sistema zinco/água a temperatura de $25^{\circ}C$ e pressão de 1 atmosfera. Na FIGURA 8B apresenta o domínio de estabilidade do carbonato de zinco " $Zn(CO)_3$ " para o sistema Zn- CO_2 - H_2O a $25^{\circ}C$. Este diagrama simula a condição do eletrólito presente no solo estudado nesta dissertação por intermédio de uma solução contendo 10^{-5}

mol/l de H_2CO_3 , o qual equivale a uma concentração aproximada de 0,03% de CO_2 (DELAHAY, POURBAIX, 1950).

Como pode ser observado na FIGURA 8A, o zinco em presença de soluções aquosas é termodinamicamente instável e tende a se dissolver nos meios ácidos de pH inferiores a 8,5. Na presença de soluções moderadamente alcalinas, com pH entre 8,5 e 10,5, fica recoberto com um filme de hidróxido, apresentando passividade. Observa-se na FIGURA 8B, que em meio aquoso contendo CO_2 , o domínio da passivação do zinco está próximo dos valores de pH 6, devido a formação do carbonato de zinco. Este domínio pode variar de acordo com o teor de ácido carbônico.

FIGURA 8 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL VS PH PARA O SISTEMA: A) ZINCO-ÁGUA, B) ZINCO EM ÁGUA CONTENDO GÁS CARBÔNICO E 10^{-5}M DE ÁCIDO CARBÔNICO À 25°C



FONTE: Delahay e Pourbaix (1950).

2.4.3 Liga de AlZn

2.4.3.1 Microestrutura dos revestimentos da liga Zn-Al

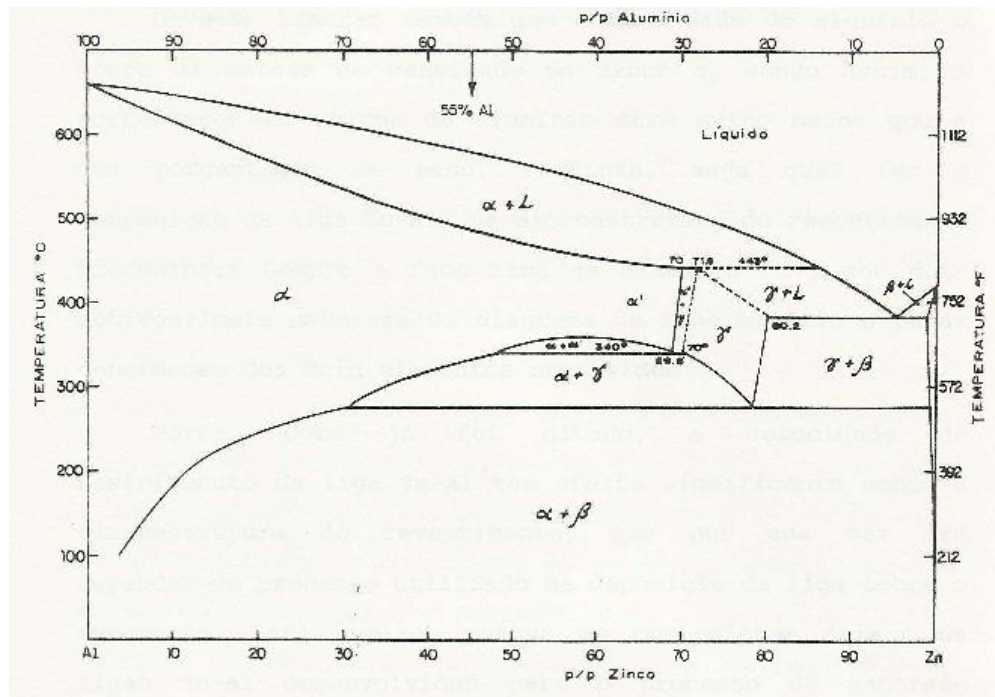
Diversos estudos realizados sobre a metalurgia física do sistema binário Zn-Al (29,30,31 e 32) demonstram que a microestrutura dos revestimentos desta liga e consequentemente, o seu desempenho frente à corrosão, se dá em função do conteúdo de alumínio e da velocidade de solidificação do revestimento. Portanto, é

necessário que se faça uma análise do diagrama de equilíbrio de fases do sistema zinco-alumínio mostrado na FIGURA 9.

Na FIGURA 9 verifica-se que a solubilidade do zinco na solução sólida da fase final rica em alumínio (α) é grande, porém é muito limitada a solubilidade do alumínio em solução sólida da fase final rica em zinco (fase β). Por esse motivo, a fase que predomina em larga extensão do diagrama de fase, sobretudo em temperaturas altas, é a solução sólida da fase rica em alumínio com uma quantidade considerável de zinco dissolvido.

À temperatura ambiente, a estrutura em equilíbrio compreende uma fase α , rica em alumínio e uma fase β , rica em zinco, não ocorrendo formação de compostos intermetálicos no sistema binário Zn-Al.

FIGURA 9 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al



FONTE: Horton (1978).

Nesse diagrama da FIGURA 9, observam-se quatro reações: uma reação peritética, na qual a fase γ “gama” é formada, ocorrendo na temperatura de 443 °C e composição de 72Zn-28Al; uma reação eutética, na temperatura de 382 °C e composição de 95Zn-5Al, formando as fases γ e β ; uma reação eutetóide na temperatura de 340 °C e composição de 68Zn-32Al, em que a fase α se transforma

em α e γ ; uma reação eutetóide na temperatura de 275 °C e composição de 78Zn-22Al, em que a fase γ se transforma em α e β .

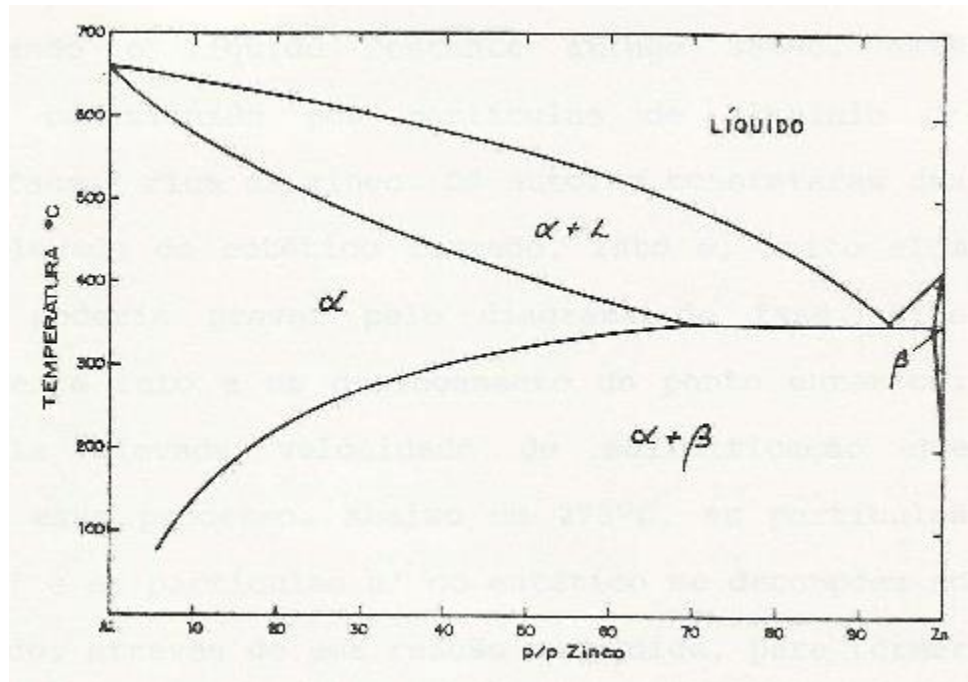
Na década de 60, relações favoráveis entre a resistência à corrosão e o custo do processo de fabricação, levaram ao lançamento comercial de revestimentos de liga Zn-Al com três diferentes composições (FLETCHER, 1986): uma liga próxima a composição eutética (Zn-5%Al) e outra contendo aproximadamente (50 a 60)% de alumínio em sua composição, ambas obtidas pelo processo de imersão à quente; uma terceira liga de Zn-15%Al, aplicada pelo processo de aspersão térmica.

A densidade do alumínio é cerca da metade da densidade do zinco, sendo assim, a porcentagem em volume do alumínio será muito maior que a sua porcentagem em peso. Portanto, seja qual for a composição da liga Zn-Al, na microestrutura do revestimento predominará sempre a fase rica em alumínio (fase α), por dois motivos: pela natureza do diagrama de fase binário e pelas densidades dos dois elementos envolvidos.

2.4.3.1.1 Microestrutura dos revestimentos da liga Zn-Al obtidos por aspersão térmica

A microestrutura da liga hipereutética Zn-15%Al, como se poderia prever pelo diagrama de fase do sistema binário Zn-Al (vide FIGURA 9) é formada por uma fase rica em zinco (fase β) e uma fase rica em alumínio (fase α). No entanto, este diagrama de fase representa a presença dessas fases em equilíbrio e as reações eutética, eutetóide e peritética são todas controladas por difusão e, portanto, requerem tempo e temperatura definidos para ocorrer.

FIGURA 10 - DIAGRAMA DE FASE METAESTÁVEL DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al



FONTE: Butler e Morrow (1988).

Em um revestimento de liga Zn-Al aspergido, a liga permanece a uma elevada temperatura durante um espaço de tempo muito curto, e as fases em equilíbrio não tem oportunidade de se formarem. O líquido Zn-Al resfria para menos de 200°C em fração de um segundo (BUTLER, MORROW, 1988). Sob estas condições, as temperaturas líquidas e sólidas de ambas soluções das fases sólidas finais são deslocadas e a transformação eutetóide, que é a única reação do sistema que ocorre inteiramente no estado sólido e a temperatura mais baixa é, provavelmente, suprimida completamente ou ocorre somente em escala limitada. Dessa forma, o diagrama de fase poderia reduzir-se a um sistema eutético simples como mostra a FIGURA 10. Portanto as fases presentes em um revestimento de liga Zn-Al, depositado pelo processo de aspersão térmica, certamente serão diferentes daqueles obtidos por outros processos caracterizados por diferentes velocidades de resfriamento. A partir da FIGURA 10, verifica-se que durante a aspersão com uma liga líquida forma-se, em princípio, partículas grosseiras que são dentritas de alumínio (fase α), as quais são circundadas pelo eutético Zn-Al que se solidifica por último, quando o líquido restante atinge 382 °C. Este eutético é constituído por partículas de alumínio imersas na fase β rica em zinco. Abaixo de 275 °C, as partículas primárias de α do eutético se decompõem no estado sólido, por intermédio

de uma reação eutetóide, para formar mais fase β rica em zinco. A composição de cada uma dessas fases é função da temperatura, o que pode ser deduzido do diagrama de fase. Desta forma observa-se que a solubilidade do alumínio no zinco, a temperatura ambiente, é de 0,05%, enquanto a do zinco no alumínio é muito mais elevada. Isso explica porque o zinco encontra-se uniformemente distribuído no revestimento, enquanto o alumínio concentra-se em certas partículas. Esta estrutura não uniforme do material situa-se afastada do equilíbrio e a fase rica em alumínio encontra-se supersaturada em zinco. Ao longo do tempo de resfriamento, a fase rica em alumínio tende a atingir o equilíbrio, o que acarreta uma separação do zinco supersaturado, com o que, ocorre a formação de um filme contínuo da fase rica em zinco. Deve-se ressaltar que a microestrutura do revestimento de liga Zn-15%Al em peso, corresponde a composição de 68Zn-32Al em volume do revestimento (BUTLER, MORROW, 1988).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ASPERSÃO TÉRMICA

Foram preparados alguns cupons metálicos (placas aspergidas) em diversas proporções conforme a seguir:

- 70% alumínio / 30% zinco
- Alumínio
- Zinco

A granulometria dos “pós metálicos” foram de 250 mesh. As morfologias do zinco, alumínio e nióbio são arredondadas. Inicialmente, a granulometria do pó foi estabelecida entre as peneiras de malha 0,106 a 0,250 mm. Esta granulometria foi obtida através da agitação dos grãos em peneira vibratória Vibrotech – Modelo CT-025 e a homogeneização dos compósitos foi feita em um misturador do tipo “Y” por um tempo de 45 minutos. A faixa granulométrica escolhida, teve como objetivo, evitar a obstrução do sistema de alimentação do pó da pistola de aspersão.

Os substratos de aço carbono AISI 1020, com dimensões de (150x100) cm, utilizados na confecção dos cupons metálicos foram previamente preparados por jateamento abrasivo. O jateamento foi realizado de acordo com a Norma Petrobras 2568 (NORMA PETROBRAS Nº 2568, 2003). O QUADRO 1 apresenta as condições de operação de jateamento abrasivo utilizadas neste trabalho. Após o jateamento as peças foram colocadas em estufa a (70 ± 5) °C por pelo menos 12 horas e retiradas no momento da deposição.

QUADRO 1 – CONDIÇÕES DE JATEAMENTO DOS CORPOS DE PROVAS ESTUDADOS

Parâmetro	Valores empregados
Abrasivo	Óxido de alumínio branco # 36 mesh
Tipo de jato empregado	Jato por pressão
Pressão de jateamento	80-90 psi
Distância de jateamento	120-150 mm
Rugosidade mínima obtida	3,73 μ m Ra

FONTE: O autor (2019).

As medições de rugosidade foram realizadas por um rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ201, com capacidade de medição entre 0,05 e 15 μm Ra.

Para a deposição do revestimento, utilizou-se o processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica, FS, para a deposição dos compósitos utilizados. A deposição dos revestimentos foi realizada com a pistola tipo 6P-II da marca Sulzer Metco, FIGURA 11.

FIGURA 11 - DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS UTILIZADOS



FONTE: O autor (2019).

A deposição foi realizada com um ângulo de 90°, em relação à superfície, reduzindo a formação de salpicos no revestimento depositado. A espessura final do revestimento para o estudo ficou entre 70 e 100 μm para se evitar a existência de poros passantes. Os parâmetros utilizados estão indicados no QUADRO 2.

QUADRO 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO FS UTILIZADOS DURANTE A APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Matéria – Prima	Parâmetros
Pré- aquecimento	150°C
Distância Pistola-substrato	100 mm
Fluxo de Oxigênio [*1]	45
Fluxo de Acetileno [*2]	35
Fluxo de Nitrogênio [*3]	15
Taxa de alimentação	45 g/min
Número de passes	3 passes

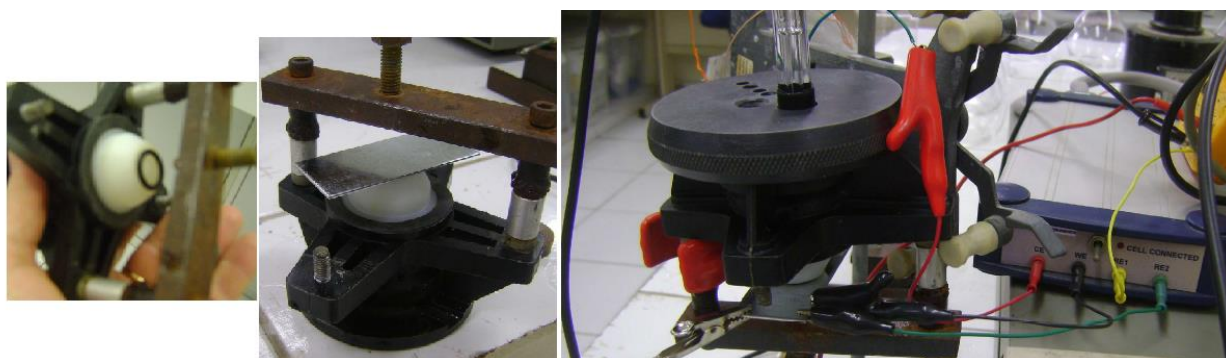
[*1] 45 = 87,43 pés/h [*2] 35 = 68,01 pés/h [*3] 15 = 29,14 pés/h

FONTE: O autor (2019).

3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Para realizar as medidas dos parâmetros obtidos pelas técnicas eletroquímicas usou-se corpo de prova no formato de chapas conforme mostrado na FIGURA 12.

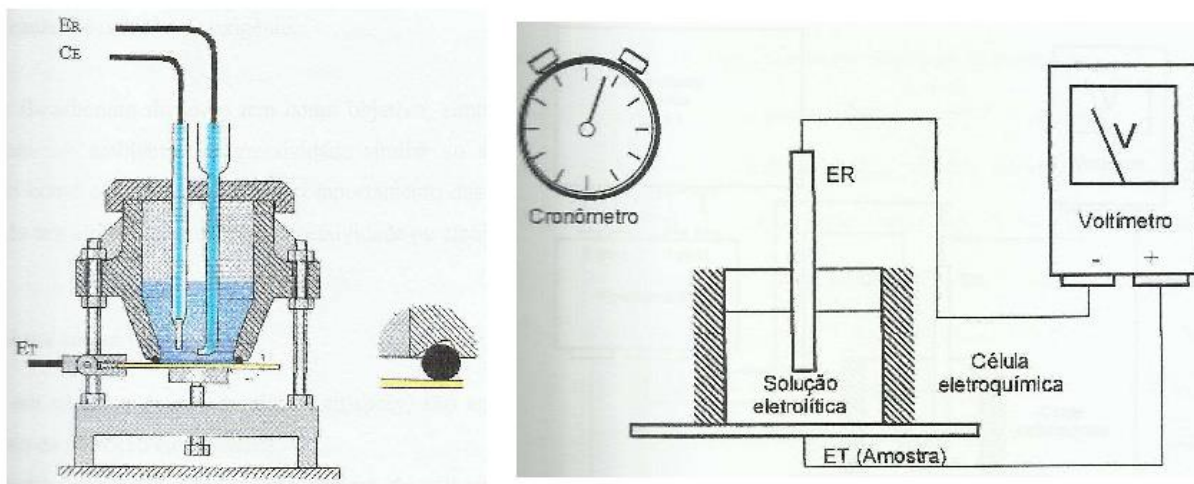
FIGURA 12 - UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NOS CUPONS METÁLICOS TIPO CHAPAS



FONTE: O autor (2019).

A área metálica de estudo foi de 1 cm². Para trabalhar com essa chapa usou-se uma célula eletroquímica de aperto conforme mostra a FIGURA 12. Esta Figura mostra em detalhe, como foram feitas as conexões entre os eletrodos da célula com o equipamento PG39 da OMNIMETRA EQUIPAMENTOS.

FIGURA 13 - CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA TRABALHAR COM CHAPA E MEDIÇÃO DO E_{REP} COM O TEMPO



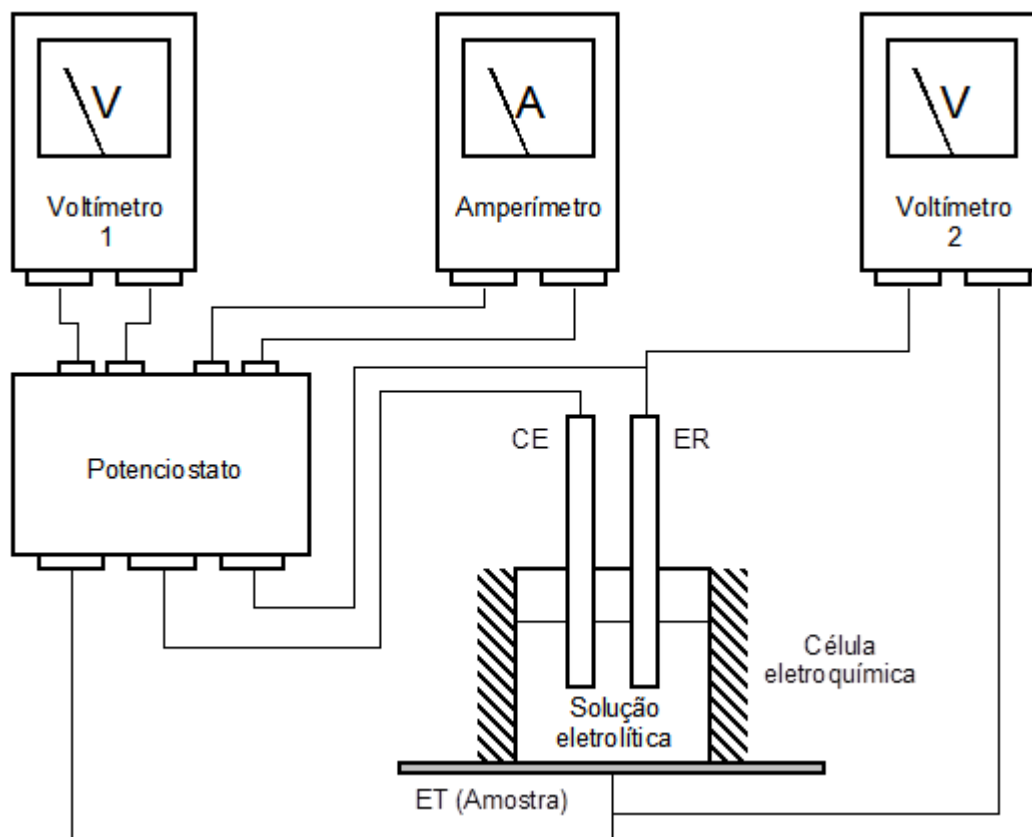
FONTE: LACTEC (2018).

A FIGURA 13 mostra a célula usada nesta dissertação, além de mostrar as conexões entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho juntamente com um multímetro para obter o potencial de repouso da amostra previamente ao início das medições eletroquímicas. O processo consiste basicamente em monitorar a evolução (ou regressão) espontânea do potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras em relação ao eletrodo de referência em função do tempo (E_{corr} vs tempo), com auxílio de um voltímetro. A leitura se inicia no instante que a amostra é mergulhada na solução e usa como tempo de estabilização das leituras os valores de potenciais após, pelo menos, 5 minutos de exposição da amostra no meio corrosivo.

3.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Atualmente, com o maior desenvolvimento das técnicas eletroquímicas, a corrosividade dos solos pode ser avaliada comparativamente em laboratório através de ensaios eletroquímicos. Dentre estes, o de maior praticidade no momento, vem a ser o método de resistência de polarização linear, no qual se acompanha a taxa de corrosão de um metal ao longo do tempo de ensaio, sem alterar significativamente a sua superfície. Estes ensaios são normalmente conduzidos até a estabilização da taxa de corrosão.

FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR



FONTE: LACTEC (2018).

A curva de polarização linear é obtida variando-se, em incrementos negativos (para a direção catódica), o potencial entre os eletrodos e medindo a densidade de corrente correspondente a cada um destes incrementos após um tempo de estabilização pré-determinado.

O potencial inicial a ser imposto pelo potenciostato foi idêntico ao E_{rep} medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica foi de 30mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Para este ensaio utiliza-se uma célula de três eletrodos. A montagem clássica deste tipo de célula está representada esquematicamente na FIGURA 14, a qual consiste em um eletrodo de trabalho “ET” (amostra a ser analisada), um contra-eletródo “CE” (geralmente de platina), e um eletrodo de referência “ER”. Para reduzir ao mínimo a queda ôhmica, utilizou-se o solo saturado com água, após construção da curva de resistividade em função da porcentagem de água adicionada ao solo. Pelos voltímetros 1 e 2 são monitoradas

respectivamente as tensões de entrada e saída na célula e pelo amperímetro se obtém a corrente obtida na polarização.

3.4 TÉCNICA DE TAFEL

A partir de uma célula eletroquímica apropriada (vide FIGURA 14) e após ter certificado que o potencial de repouso estava em condições de estabilidade, aplicou-se a técnica de Tafel por intermédio do potenciostato marca Omnimetra Instrumentos, modelo PG39, em chapa de aço (ET) imersa na solução de estudo, contendo área de 1 cm². O eletrodo de referência (ER) utilizado foi o de prata/cloreto de prata saturado e o contra eletrodo (CE) usado foi um fio de platina. O potencial inicial foi o potencial de repouso e o potencial final foi 200 mV catódico em relação ao potencial de repouso. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

3.5 ENSAIOS GEOTÉCNICOS

A amostra deformada de solo utilizada para realização dos ensaios em laboratório, foi coletada, levando em conta a profundidade e a forma da coleta da amostra. Esta amostra foi armazenada no laboratório em câmara úmida, com temperatura constante e umidade controlada, e somente foi removida deste ambiente para a realização dos ensaios em que ela foi submetida. Antes dos ensaios, a amostra foi seca e destorroada conforme norma ABNT NBR 6457:1986.

3.5.1 Granulometria simples

O resultado da granulometria simples da amostra estudada pode ser visto na QUADRO 3.

QUADRO 3 – RESULTADO DA GRANULOMETRIA SIMPLES

Observação	Gramas (g)	Porcentagem (%)
Retido na peneira 2 mm	121,67	36
Retido na peneira 0,42 mm	22,28	7
Passante na peneira 0,42 mm	188,01	56

FONTE: O autor (2019).

Os solos podem ser classificados em função do tamanho das partículas dos constituintes inorgânicos que os compõem, sendo esta classificação a seguinte (ABNT NBR 7181,1998):

Argila é o solo constituído de partículas de tamanho menor que 0,005 mm. A argila é a maior fonte de constituintes inorgânicos do solo. Silte é o solo constituído de partículas de tamanho entre 0,005 mm a 0,07mm e areia é o solo constituído de partículas de tamanho entre 0,07 mm a 2mm. Um solo arenoso, por exemplo, apresenta alta porosidade e permeabilidade.

O solo seco e destorroado é transferido para uma peneira de # 10 ou grãos de 2 mm. Pesa o retido para saber a quantidade de pedregulho. O Solo passante na peneira de 2mm é transferido para uma peneira de # 40 ou grãos de 0,42 mm. Pesa-se o retido para saber a quantidade de areia. Pesa-se o solo passante para saber a quantidade de silte e argila. O resultado dos pesados fornece a granulometria simples da amostra. Com o solo passante na peneira 0,42mm inicia-se a construção da curva de resistividade em relação à quantidade de água adicionada. O QUADRO 3 cita a classificação do solo em função da granulometria simples. O solo estudado pode ser classificado como sendo um solo argila siltosa, conforme mostra o QUADRO 4.

QUADRO 4 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA SIMPLES

Argila (%)	Classificação do solo
< 20	Solo arenoso
> 20	Solo argiloso

FONTE: ABNT NBR 7181 (1998).

3.5.2 Índice de vazios

Na amostra deformada, determina-se a massa específica real ou densidade real dos grãos através da norma NBR 6508/1984 – Massa específica real dos grãos de solo, para o solo analisado este valor foi próximo de 2,6 g/cm³. Determinou-se o teor de umidade natural do solo através da norma “NBR 6457/1986 – Determinação do teor de umidade”. Obteve-se o peso específico da amostra. A partir do peso específico da amostra e da umidade determinou-se o peso específico do solo seco. A partir da densidade real (d_{real}) e do peso específico do solo seco, obteve-se o

índice de vazios. O solo estudado apresentou um índice de vazios de 1,34 e foi classificado como sendo muito intemperizado, conforme mostra o QUADRO 5.

QUADRO 5 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO ÍNDICE DE VAZIOS

Índice de vazios	Classificação do solo
< 0,5	Pouco intemperizado
0,5 a 1	Solo normal
> 1	Muito intemperizado

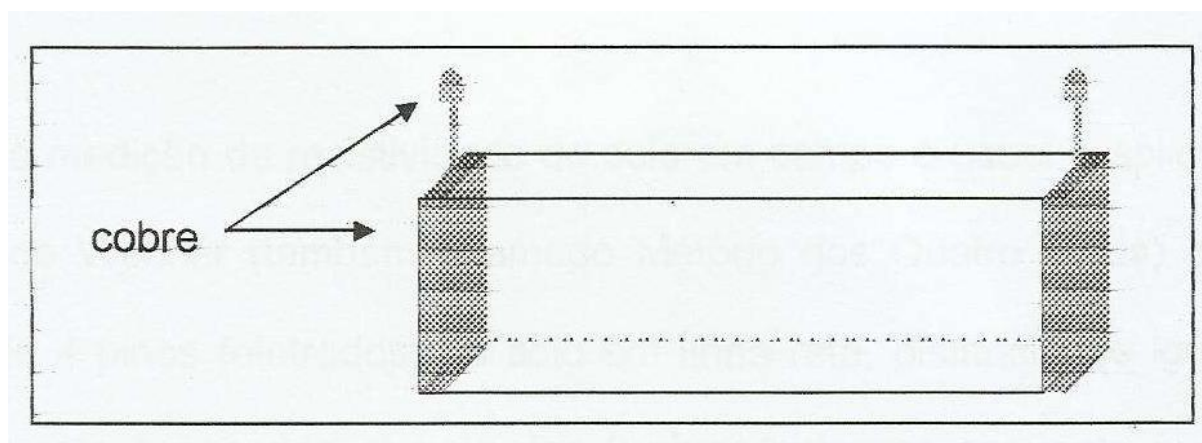
FONTE: Caputo (2016).

3.6 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

3.6.1 Curva de resistividade em função de água adicionada

Para a obtenção da resistividade mínima utilizou-se a norma ABNT NBR 16254-1:2014, sendo o resultado expresso em Ω m quando o solo está saturado com água. Para a obtenção da resistividade mínima do solo em laboratório, inicialmente determina-se a equação da reta que representa a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado. Para isso, transfere-se o solo previamente separado para uma caixa padrão "soil box" (vide FIGURA 15). A caixa padrão deve estar dentro de uma bandeja de aço inox. Dentro dessa bandeja, também deve estar uma cápsula de porcelana que contém o solo a ser analisado. O solo que sobra da caixa padrão deve estar dentro da cápsula grande contida na bandeja.

FIGURA 15 - CAIXA PADRÃO USADA NA OBTENÇÃO DA RESISTIVIDADE MÍNIMA



FONTE: LACTEC (2018).

Com o auxílio de um voltímetro de alta impedância e fonte de corrente alternada aplica-se ao solo em estudo, uma faixa de diferentes potenciais (10000 a 90000 mV) e determina-se a corrente resultante para cada potencial aplicado. Após a medição, o solo contido na caixa padrão deve ser colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja.

Adiciona-se água destilada na proporção de 8% (80 ml) em volume, em relação ao volume do solo seco, homogeneiza-se o solo com as mãos, transfere-se parte desse solo para a caixa padrão, aplica-se novamente uma faixa de diferentes potenciais e obtém-se as diferentes correntes resultantes. Após a medição, o solo contido na caixa padrão deve ser colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja. Efetuam-se novas adições de água destilada com incremento de 8% (80 ml), e se faz o mesmo procedimento anterior.

Com os valores da variação do potencial e da corrente obtida para cada uma das situações do solo analisado é plotado um gráfico e é determinada a equação da reta para cada situação. Estas retas representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado. Com as equações da reta do solo seco e dos incrementos de água, calcula-se a resistividade do solo para cada situação através da multiplicação do coeficiente angular pelo fator geométrico da caixa “Soil Box” e plota-se um gráfico com os valores de resistividade assim obtidos, em função do teor de umidade.

O solo estudado apresentou uma resistividade mínima de 25 Ω m e foi classificado como solo agressivo, conforme mostra o QUADRO 6.

QUADRO 6 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA RESISTIVIDADE MÍNIMA

$\rho_{\text{mínima}} (\Omega.m)$	Corrosividade do solo
> 1000	Não agressivo (<25 $\mu\text{m/ano}$)
250 a 1000	Pouco agressivo (25 a 100) $\mu\text{m/ano}$
70 < 250	Média agressividade (100 a 200) $\mu\text{m/ano}$
25 < 70	Agressivo (200 a 300) $\mu\text{m/ano}$
< 25	Muito agressivo (> 300 $\mu\text{m/ano}$)

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.6.2 Capacidade de retenção de água

Para a determinação da capacidade de retenção de água utilizou-se a norma da literatura ASTM, 2017, sendo o resultado expresso em porcentagem de perda de peso, devido à evaporação da água.

A capacidade de retenção de água representa a umidade que o solo terá, na sua maior parte do tempo. Este fator está relacionado com a penetração de água no solo pelo efeito de capilaridade. Assim a resistividade nesta porcentagem é a resistividade mais representativa do solo.

O solo estudado apresentou uma capacidade de retenção de água de 30% e foi classificado como solo agressivo, conforme mostra o QUADRO 7.

QUADRO 7 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA PORCENTAGEM DE ÁGUA NO PONTO DE RETENÇÃO

C.R.H₂O (%)	Corrosividade do solo
< 15	Não agressivo
15 a 30	Pouco agressivo
> 30	Agressivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.6.3 PH do solo

Para a determinação do pH do solo utilizou-se a norma ASTM G-51: 1995. O valor do pH no solo é usado como complemento do parâmetro “resistividade do solo”, pois com este valor é possível classificar o solo quanto a sua corrosividade. Além da resistividade, o pH tem relação com a condutividade do solo, com o potencial redox, com a quantidade de cloretos, com a quantidade de oxigênio dissolvido e com o potencial de repouso do aço no solo. A medida do pH foi realizada no pH-metro Stik TM pH 100. O solo estudado apresentou uma pH de 6,67 e foi classificado como solo de média agressividade por este parâmetro, conforme mostra O QUADRO 8.

QUADRO 8 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO PH

PH_{água}(1:2,5)	Corrosividade do solo
> 7	Não agressivo (<25 µm/ano)
4 a 7	Média agressividade (25 a 300) µm/ano
< 4	Muito agressivo (> 300 µm/ano)

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.6.4 Potencial de repouso

A determinação do potencial de repouso foi realizada conforme descrito pela norma ASTM C-876 por intermédio do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de dois eletrodos, sendo um deles o material em estudo, na forma revestida ou não, que atuava sempre como o eletrodo de trabalho (ET) e tendo como eletrodo de referência o eletrodo, ora de cobre/sulfato de cobre saturado [Cu/Cu(II)], ora de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl). O solo estudado apresentou um potencial de repouso de – 730 mV e pode ser classificado como solo de média agressividade, conforme mostra o QUADRO 9.

QUADRO 9 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO POTENCIAL DE REPOUSO OU POTENCIAL ESTRUTURA/SOLO

Erep(mV)	Corrosividade do solo
Mais negativo que -850	Pouco agressivo
-400 a -850	Média agressividade
Mais positivo que -400	Agressivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.6.5 Potencial redox

A obtenção do potencial redox foi feita conforme descrito na literatura (COSTANZO, 1958) e consistiu na determinação do potencial de oxidação-redução do eletrodo de platina enterrado no solo, medido em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO₄ saturado. Esses dois eletrodos são conectados a um multímetro. O polo positivo do multímetro é conectado ao eletrodo de platina, enquanto que o polo negativo do multímetro é conectado ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado. A leitura do potencial redox é feita em mV. Foram utilizados 3 minutos como tempo

de estabilização do potencial. O solo estudado apresentou um potencial redox de + 435 mV e pode ser classificado como solo sem probabilidade de existência de bactérias redutoras de sulfato, conforme mostra o QUADRO 10.

QUADRO 10 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE HAVER BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO NO SOLO COM BASE NO POTENCIAL REDOX

Eredox/mV	Aeração	Probabilidade de haver bactérias no solo
<300	Não aerado	Muito provável
300 a 400	Pouco aerado	Média probabilidade
>400	Fortemente aerado	Pouco provável

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.6.6 Sobretensão do hidrogênio

O solo analisado apresentou uma sobretensão de hidrogênio (SILVA, BRASIL, 2009) de – 90 mV e pode ser classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra o QUADRO 11.

QUADRO 11 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CORROSIVIDADE DE SOLOS COM BASE NA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

STH ₂ (mV)	Corrosividade do solo
Mais positivo que 0	Não agressivo
0 a -150	Pouco agressivo
Mais negativo que -150	Muito agresivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.7 DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS NO SOLO ESTUDADO

Os ânions determinados no solo estudados foram: carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos – (Determinação de cloretos no solo através do “Laboratory manual for the examination of water waste water and soil” (1988)).

3.7.1 Carbonatos e bicarbonatos

Ao determinar a quantidade de bicarbonatos, pipeta-se 25 ml do extrato aquoso por intermédio de uma pipeta volumétrica e coloca-se em um erlenmeyer de 125ml. Antes de determinar a quantidade de bicarbonatos faz-se um teste para saber se existe carbonato na solução, da seguinte forma. Para a determinação de carbonatos (meio básico), o sobrenadante fica vermelho com a adição do indicador fenolftaleína, mas ao titular com ácido, verifica-se o ponto de viragem (pH próximo de 7) com o aspecto incolor. Toda vez que for adicionado fenolftaleína (para as amostras de solo em estudo), e não houver coloração vermelha, não haverá carbonatos, possivelmente devido ao valor do pH estar abaixo de 6,5, condição esta que favorece a formação de bicarbonatos a partir de carbonatos. Para obtenção de bicarbonatos, coloca-se 3 gotas do indicador metil-orange 0,1% ou alaranjado de metila (10 mg de pó metil-orange em 100 ml de água destilada) no erlenmeyer (a solução ficará na cor laranja) e titula-se com uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,025 N por intermédio de uma bureta de 10 ml com escala de 1 ml em 1 ml. O ponto de viragem pode ser verificado pela mudança da cor laranja para a cor rósea.

Em solos com alto teor de bicarbonato (HCO_3^-) solúvel, poderá ocorrer precipitação de carbonato de cálcio nas áreas catódicas devido à alcalinização local, diminuindo assim a taxa de corrosão do metal. Na amostra estudada não foi detectado formas de carbonato, mas foi obtido uma pequena quantidade de bicarbonatos (10 ppm em mg/l) e pode ser classificado como solo que oferece pouca passividade na superfície do aço carbono.

3.7.2 Cloretos

Aços enterrados em solos com alto teor de cloretos, forma-se cloreto ferroso que, por ser solúvel, não oferece proteção e o aço corroerá continuamente. A quantidade de cloretos está relacionada com a condutividade do solo, pois quanto maior a quantidade de cloretos, maior a corrosividade do solo. Além da corrosão, a quantidade de cloretos tem relação com a resistividade do solo.

A determinação de cloretos é feita a partir de titulação volumétrica. Pipeta-se alíquota de 25 ml, do extrato aquoso, por intermédio de uma pipeta volumétrica e adiciona-se em um erlenmeyer de 125 ml. Adiciona-se 5 gotas do indicador cromato de

potássio (a solução fica verde claro) no erlem e agita-se com bastão de vidro. Titula-se com uma solução padrão de nitrato de prata 0,0082 N, através de uma bureta de 10 ml com escala de 0,02 ml em 0,02 ml. O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma turvação de coloração laranja. A preparação do cromato de potássio (K_2CrO_4) é feita colocando 5 g do sal em 50 ml de água destilada. O solo analisado apresentou uma quantidade de cloretos de 5 ppm em mg/l e foi classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra O QUADRO 12.

QUADRO 12 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE CLORETOS

[cloretos]/PPM	Corrosividade do solo
<40	Pouco agressivo
40 a 180	Média agressividade
>180	Agressivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.7.3 Sulfatos

Em solos com alto teor de íons sulfato, o ferro apresentará altas velocidades de corrosão. A quantidade de sulfatos está relacionada com a condutividade do solo e com a probabilidade de haver bactérias redutoras de sulfato no solo. Quanto maior a condutividade maior a corrosividade do solo e quanto maior a quantidade de bactérias redutoras de sulfato maior a corrosividade do solo.

Para a determinação de sulfato, precipita-o na forma de sulfato de bário. Para isso é necessário preparar uma mistura ácida, pipetando 20 ml do extrato aquoso através de uma pipeta volumétrica e adicionando em um bécher. Acrescenta-se ao bécher, 20 ml de ácido nítrico 0,1M e 20 ml de cloreto de bário 0,04M e deixa repousando por 12 horas. A determinação do sulfato é feita pela titulação do excesso do cloreto de bário com EDTA (Etileno Diamino Tetra Acético). A titulação do sulfato existente na forma de sulfato de cálcio é feita com a solução em pH=13 da seguinte forma: Pipeta-se alíquota de 25 ml, da mistura ácida, através de uma pipeta volumétrica e adiciona-se a um erlem de 125 ml. Adiciona-se 2 ml de hidróxido de sódio 6M no erlem e adiciona-se 3 gotas do indicador murexida (a solução fica vermelha, caso exista sulfato). Titula-se com uma solução padrão de

EDTA 0,01M, através de uma bureta de 10 ml com escala de 1 ml em 1 ml. O ponto de viragem pode ser verificado pela mudança da cor vermelha para a cor azul. A preparação do indicador murexida é feita colocando 0,2 g do pó de murexida em 50ml de cloreto de sódio (NaCl) 1M. O solo analisado apresentou 7,76 ppm de sulfatos e pode ser classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra o QUADRO 13.

QUADRO 13 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE SULFATOS

[SO₄]/ppm	Corrosividade do solo
<25	Pouco agressivo
25 a 100	Média agressividade
100 a 250	Agressivo
>250	Muito Agressivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

3.8 CLASSIFICAÇÃO DA AGRESSIVIDADE DE SOLOS A PARTIR DE CRITÉRIOS DE CORROSIVIDADES EXISTENTES NA LITERATURA

A agressividade específica do solo, está intimamente ligada às propriedades locais, tais como, a resistividade mínima, a umidade ou capacidade de retenção de água, pH, acidez total ou alcalinidade, presença de sais solúveis e microrganismos. Estes fatores podem atuar de forma conjunta e, por este motivo, a corrosividade dos solos é avaliada por diversos parâmetros físico-químicos simultaneamente, conforme mencionados nas TABELAS 3 e 4 e no QUADRO 14 (ABNT NBR 16254-1, 2014). O resumo dos resultados dos ensaios físico-químicos, mencionados nesta seção estão apresentados nas TABELA 3. Após tabelado os resultados de ensaios do solo ER 23 (vide TABELA 3), o solo ER 23 foi classificado conforme mostra o QUADRO 14. Essa classificação baseia-se em critérios de literatura apresentados na TABELA 4.

TABELA 3 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SOLO ER 23

Parâmetros	Resultados
Resistividade mínima (Ω m)	25
Ph	6,67
E _{redox} (mV)	435
E _{repouso} (mV)	-730
C.R.H ₂ O (%)	30
STH ₂ (mV)	-90

FONTE: O autor (2019).

TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO ER 23 BASEADO NA LITERATURA

Crítérios	Parâmetros considerados
Índice de Trabanelli ou Steinrath	Resistividade, potencial redox, pH, % H ₂ O, cloreto, sulfato e sulfeto
Starkey e Wight	Potencial redox
Booth	Resistividade, potencial redox, % H ₂ O.
Girard, Silva, Bradford	Resistividade do extrato aquoso, umidade de saturação e acidez total
Sobretensão do H ₂	pH e potencial de repouso do aço carbono
Stratfull	Resistividade mínima, pH e taxa de corrosão
Departamento de Transporte USA	Resistividade mínima, pH e anos até a perfuração de dutos de aço galvanizado de 6 a 10 mm de espessura

FONTE: Silva et al. (2009).

QUADRO 14 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO ER 23 BASEADO NA LITERATURA

PARÂMETROS		ER23	
		Valor obtido	Índice e classificação
Trabanelli e/ou Steinrath	Resistividade	25 Ω.m (-1)	Índice = -1 solo pouco agressividade
	Cloreto 40 (0,-1)	<40 (0)	
	Potencial redox 200 a 400 (-2,0,1)	435 (1)	
	Sulfato 40 (0,-1)	<40 (0)	
	PH 5 (-1,0)	7 (0)	
	Umidade 20 (0,-1)	30 % (-1)	
Starkey & White	Potencial redox	435	bactérias no solo pouco provável
Booth	Resistividade	25 Ω.m	Agressivo
	Potencial redox no pH=7	435 (mV/NHE)	
	Teor de água(20)	32 %	
Girard C=%(100-%)A ρ 7 0,118 6 0,235 5 1 4 2	Resistividade do extrato aquoso	25 Ω.m	C = 10 solo pouco agressivo
	Umidade de saturação	30 %	
	Acidez total	0,118 (meq/litro)	
Sobretensão do H ₂	η _{H₂ t=30} Aço	-90 mV	Pouco agressivo
Stratfull	Resistividade mínima	25 Ω.m	50 μm/ ano
	pH	7	
Dpto. Transp. USA	Resistividade mínima	25 Ω.m	25 anos de vida
	pH	7	
CLASSIFICAÇÃO FINAL		AGRESSIVO	

FONTE: Silva et al. (2009).

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR TÉCNICAS DE SUPERFÍCIE

Na caracterização superficial dos revestimentos aspergidos foram utilizadas, as seguintes técnicas de caracterização superficial: ensaio de aderência por dobramento, difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microanálise de energia dispersiva (EDS).

4.1.1 Aderência por dobramento

O ensaio de dobramento é um ensaio qualitativo para verificar a qualidade do revestimento metalizado e fornece um comparativo da ductilidade da camada indicando sua maior ou menor aderência ao substrato. As metodologias utilizadas foram às recomendadas pelas normas MILITARY STANDARD 2138 A e Petrobras N-2568. Os critérios de avaliação constam no QUADRO 15.

QUADRO 15 – CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DO REVESTIMENTO

Aparência da superfície	Condição
Sem micro trincas, ou micro trincas superficiais	Ideal
Contém micro trincas, sem desgarramento ou delaminação da camada	Marginal
Contém trincas e fendas com desgarramento e delaminação da camada	Rejeitada

FONTE: Girard (1970).

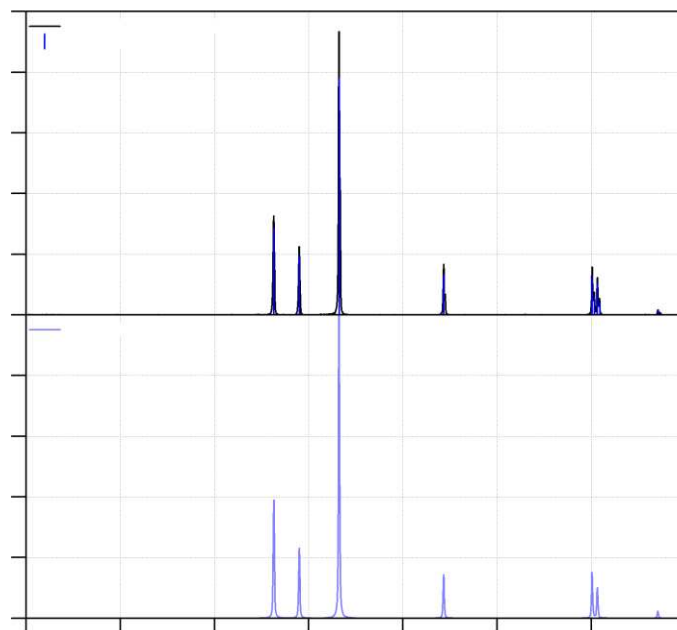
Este ensaio de dobramento consiste em dobrar a chapa em um ângulo de 180°. Os corpos de prova aspergidos neste trabalho apresentaram resultados classificados como ideais, pois não houve presença de trincas e micro trincas. De acordo com a NORMA acima citada, a espessura da camada depositada deve ficar entre 175 e 250 µm.

4.1.2 Difratomia de raio x (drx)

A análise das fases presentes foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search Match, através de padrões estabelecidos pelo ICDD, “International Centre for Diffraction Data”.

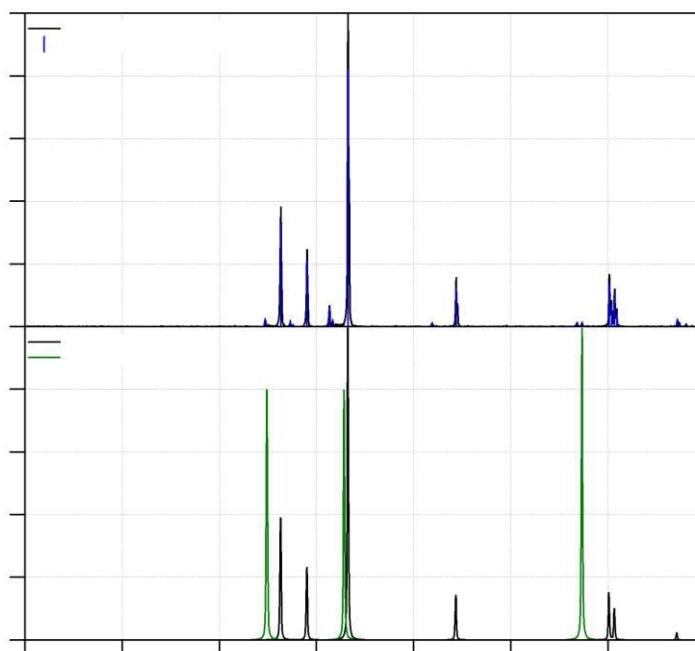
As fases presentes nos compósitos de zinco, de alumínio, de alumínio/zinco e alumínio/nióbio, antes da aspersão e depois da aspersão (revestimento), foram analisadas qualitativamente por DRX (Difração de Raios-X), marca SHIMADZU, modelo XRD – 7000.

FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO DE ZINCO (FASE HEXAGONAL) ANTES DA ASPERSÃO. AS LINHAS PRETAS REFEREM-SE AOS DADOS EXPERIMENTAIS. AS LINHAS AZUIS REFEREM-SE AOS PICOS DE DIFRAÇÃO DO ZINCO (000-87-0713ZN)



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 17 - DIFRATOGRAMA DOS COMPÓSITOS DE ALUMÍNIO E ZINCO ANTES DA ASPERSÃO. AS LINHAS AZUIS REFEREM-SE AO ZN (000-87-0713ZN). AS LINHAS VERDES REFEREM-SE AOS PICOS DE DIFRAÇÃO DO AL (000-04-0879AL2O3)



FONTE: O autor (2019).

4.1.3 Microscopia dos revestimentos (MEV)

Neste trabalho utilizou-se o MEV marca TESCAN modelo VEGA 3 – XMU localizado no laboratório de microscopia eletrônica dos Institutos Lactec. A análise da composição química, semiquantitativa, foi realizada por microanálise de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, marca OXFORD, modelo SDD DETECTOR – X - ACT. Na microscopia ótica obtida após o processo de aspersão foi possível obter a espessura do revestimento. O valor da espessura dos revestimentos é o menor valor encontrado na camada aspergida e deve estar entre 250 e 500 μm . Esta faixa é uma garantia que no revestimento obtido não existirá poros ou vazios passantes que possam fazer com que o eletrólito alcance o substrato. Nesta pesquisa as espessuras dos revestimentos foram de 20 a 176,25 μm , para os compósitos analisados, ou seja, não se encontram na faixa de espessura recomendada.

4.1.4 Microanálise de energia dispersiva (EDS)

A análise semiquantitativa da composição química dos compósitos, zinco, alumínio e alumínio/zinco após a aspersão, foi realizada por microanálise de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de Varredura. Os resultados obtidos pelo ensaio de EDS podem ser constatados no QUADRO 16.

QUADRO 16 – RESULTADOS DA MICROANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA DOS COMPÓSITOS DEPOIS DA ASPERSÃO

Alumínio e Zinco		alumínio		zinco	
Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso
Al	88,9	Fe	85,0	Fe	79,6
Zn	8,2	Al	8,0	Zn	12,4
O	2,9	O	7,0	O	8,0

FONTE: O autor (2019).

Os resultados do EDS, no QUADRO 16, ilustram os elementos constituintes de cada compósito após a aspersão e quantifica suas respectivas porcentagens de peso. Nos revestimentos de alumínio e/ou de zinco, foi encontrado o elemento ferro, com uma quantidade grande da ordem de 80%. Na mistura Al-Zn, foi determinado (88,9%) para o alumínio e (8,2%) para o zinco. O elemento ferro, deveria estar em uma pequena porcentagem (<1%), pois é uma impureza proveniente dos processos de obtenção dos pós utilizados nesta pesquisa.

Devido a composição dos compósitos de Al (70%) e Zn (30%) terem essas porcentagens de massa, a fase metálica que estará em maior porcentagem na amostra aspergida será aquela em que a densidade do material envolvido for menor. Isto é, devido à diferença de densidade dos elementos na mistura Al-Zn, o elemento que possui a menor densidade (alumínio), prevalece em uma maior quantidade na mistura e no revestimento.

Ao analisar o revestimento Al-Zn por MEV e EDS, foi observada, em cortes transversais dos revestimentos depositados, a existência de poros/óxidos e duas fases distintas, alumínio e zinco. Utilizando o programa computacional “Clemex Professional Edition 2000”, pode-se verificar que as frações relativas de áreas de óxidos/poros obtidas no revestimento, pelo processo FS para o compósito Al-Zn, ficaram em torno de 3%, corroborando com os resultados encontrados na literatura e

cuja faixa se encontra entre 3 e 15% (SHAW, MORAN, 1985). A baixa porcentagem de poros na deposição de Al é explicada pela conversão do Al em Al_2O_3 . Esta conversão possui a máxima energia molar de formação (1668 KJ/mol), o que provoca uma elevação adicional da temperatura das gotas metálicas e, este aumento de energia, causa uma melhora da aderência, propiciando uma menor porcentagem de poros (PAREDES, 1998). As fases presentes na liga Al/Zn ficaram em torno de 8% de Zn e 89% de Al (vide QUADRO 17).

QUADRO 17 – RESUMO DOS PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS

Material	Espessura	Ferro	Composição	Oxigênio
Zinco	81 μ m	80 %	12 % Zn	8%
Alumínio	116 μ m	85 %	8 % Al	7%
Liga AlZn (70%Al e 30%Zn)	176 μ m		89%Al e 8%Zn	3%

FONTE: O autor (2019).

Os resultados do EDS, no QUADRO 17, ilustram os elementos constituintes de cada compósito após a aspersão e quantifica suas respectivas porcentagens de peso. Nos revestimentos de alumínio e/ou de zinco, foi encontrado o elemento ferro, com uma quantidade grande da ordem de 80%. Na mistura Al-Zn, foi determinado (88,9%) para o alumínio e (8,2%) para o zinco. O elemento ferro, deveria estar em uma pequena porcentagem (<1%), pois é uma impureza proveniente dos processos de obtenção dos pós utilizados nesta pesquisa.

Devido a composição dos compósitos de Al (70%) e Zn (30%) terem essas porcentagens de massa, a fase metálica que estará em maior porcentagem na amostra aspergida será aquela em que a densidade do material envolvido for menor. Isto é, devido à diferença de densidade dos elementos na mistura Al-Zn, o elemento que possui a menor densidade (alumínio), prevalece em uma maior quantidade na mistura e no revestimento.

Ao analisar o revestimento Al-Zn por MEV e EDS, foi observada, em cortes transversais dos revestimentos depositados, a existência de poros/óxidos e duas fases distintas, alumínio e zinco. Utilizando o programa computacional “Clemex Professional Edition 2000”, pode-se verificar que as frações relativas de áreas de óxidos/poros obtidas no revestimento, pelo processo FS para o compósito Al-Zn,

ficaram em torno de 3%, corroborando com os resultados encontrados na literatura e cuja faixa se encontra entre 3 e 15% (SHAW, MORAN, 1985). A baixa porcentagem de poros na deposição de Al é explicada pela conversão do Al em Al_2O_3 . Esta conversão possui a máxima energia molar de formação (1668 KJ/mol), o que provoca uma elevação adicional da temperatura das gotas metálicas e, este aumento de energia, causa uma melhora da aderência, propiciando uma menor porcentagem de poros (PAREDES, 1998). As fases presentes na liga Al/Zn ficaram em torno de 8% de Zn e 89% de Al (vide QUADRO 18).

QUADRO 18 – RESUMO DOS PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS

Material	Espessura	Ferro	Composição	Oxigênio
Zinco	81 μ m	80%	12% Zn	8%
Alumínio	116 μ m	85%	8% Al	7%
Liga AlZn (70%Al e 30%Zn)	176 μ m		89%Al e 8%Zn	3%

FONTE: O autor (2019).

No QUADRO 18 foi feito um resumo dos resultados obtidos pelas técnicas de superfícies a partir da análise dos revestimentos realizados pela aspersão térmica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Em água do mar sintética (KENNY, 1993), os potenciais de repouso do aço, do alumínio, do zinco e do AlZn aspergido, são: - 750 mV, - 850 mV, - 1050 mV e - 1050 mV respectivamente. Em água do mar sintética, as taxas de corrosão do aço, do alumínio, do zinco, do zinco aspergido, do alumínio aspergido e do AlZn aspergido, são: 580 μ m/ano, 6 000 μ m/ano, 18 000 μ m/ano, 650 μ m/ano, 520 μ m/ano e 550 μ m/ano respectivamente. Isto mostra que o revestimento de AlZn aspergido carrega as características de proteção catódica do zinco e carrega as características de proteção por barreira do alumínio na proteção do aço. As taxas de corrosão foram obtidas por intermédio da resistência de polarização linear. Os valores das taxas de corrosão comprovam que a resistência de polarização linear está confinada na interface metal/solução, pois os valores de corrosão dos metais

revestidos estão mais próximos do valor da corrosão do aço e muito distante do valor de corrosão do zinco e do alumínio.

A obtenção da resistência de polarização linear (ASTM, 1990) foi obtida variando-se, em incrementos negativos (para a direção catódica), o potencial entre os eletrodos e medindo a densidade de corrente correspondente a cada um destes incrementos após um tempo de estabilização pré-determinado. O potencial inicial foi idêntico ao E_{rep} medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica foi de 30 mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

A obtenção da corrente de corrosão (ASTM, 1986) foi obtida após realizar a curva de polarização catódica. O potencial inicial foi idêntico ao E_{rep} medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica foi de 200 mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

É comum o uso da curva potenciodinâmica catódica para realizar uma avaliação quantitativa da corrosão de um material metálico imerso em uma determinada solução. Essa avaliação corrosiva é feita a partir da obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso pela extrapolação da região linear de Tafel do ramo catódico (aproximação de altos potenciais). Conforme descrito na literatura, a aproximação de altos potenciais, sugere que a intersecção da extrapolação da reta (na região linear da curva potenciodinâmica catódica) ao potencial de repouso, possibilita a obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso, desde que a região linear esteja pelo menos 100 mV mais catódico que o potencial de repouso e que garanta, pelo menos, uma década de linearidade.

Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de repouso, ou potencial de estabilidade ou potencial onde a corrente externa é zero, obtém-se a corrente de corrosão. A partir da corrente de corrosão obteve-se a taxa de corrosão por intermédio de cálculo matemático. Os parâmetros eletroquímicos para o aço sem revestimento estão apresentados no QUADRO 19.

QUADRO 19 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO

Parâmetros	Solo ER 23; $\rho=25 \Omega \text{ m}$; $\text{pH}=6,67$; $E_{\text{redox}}=435 \text{ mV}$	
	Valores obtidos	Classificação
$E_{\text{rep}} \text{ (mV)}$	-730	Zona ativa
$R_p \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$	1	Agressivo
$I_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	12	Agressivo
$T_x \text{ (}\mu\text{m/ano)}$	120	Agressivo

FONTE: O autor (2019).

A partir dos resultados do QUADRO 19 e a partir do critério adotado no QUADRO 20, verifica-se que o solo ER 23 pode ser considerado como sendo um ambiente agressivo.

QUADRO 20 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAR OS SOLOS COM BASE NA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE CORRENTE

I/mA	$\rho_{\text{mínima}}/(\Omega \text{ m})$	Estrutura enterrada	Critério Nelson (NACE, 1980)
< 25	> 1 000	Pouco corroída (<25 $\mu\text{m/ano}$)	Pouco corroída (2 mpy)
25 a 100	250 a 1 000	Corroída com provável perda de material base (25 a 100) $\mu\text{m/ano}$	Corroída com provável perda de material base (20 a 50) mpy
>100	<250	Corroída com bastante perda de material base (>100 $\mu\text{m/ano}$)	Corroída com bastante perda de material base (>50 mpy)

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

Tendo em conta que se usa o valor de 25 $\mu\text{m/ano}$ como valor a ser garantido durante uma instalação de proteção catódica em estruturas enterradas. Tendo em conta os critérios de corrosão apresentados na norma ABNT NBR 16254-1: 2014. Tendo em conta o critério de corrosão apresentado por Nelson (NACE, 1980) e tendo em conta os parâmetros acima mencionados, conclui-se que a afirmação de que estamos trabalhando com um solo agressivo, respalda um adequado critério de classificação do solo em estudo.

Ao analisar os parâmetros R_{pl} , i_{corr} e T_x constata-se que o aço apresenta uma grande corrosão quando exposta ao solo ER23, pois a taxa de corrosão foi de 168 $\mu\text{m/ano}$ e pelo QUADRO 20, este valor é considerado como aço em ambiente agressivo.

4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS ELETROQUÍMICOS PARA AMOSTRAS REVESTIDAS

Com o objetivo de verificar o desempenho dos revestimentos novos sobre o aço, construiu-se a QUADRO 21. Ao analisar os potenciais de repouso ou potenciais de corrosão (vide QUADRO 21) em termos relativos, verifica-se que os potenciais de corrosão da amostra de zinco aspergido e da amostra de Al-Zn aspergido são mais negativos que o potencial de corrosão do aço. Estes valores evidenciam o carácter de proteção catódica oferecido pelo zinco. Também se verifica que o potencial de corrosão da amostra de alumínio aspergido é mais positivo que o potencial de corrosão do aço. Este valor evidencia o carácter de proteção por barreira oferecido pelo alumínio.

QUADRO 21 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO E DO AÇO REVESTIDO (MATERIAIS NOVOS)

Parâmetros	Solo ER 23; $\rho=25 \Omega \text{ m}$; $\text{pH}=6,92$; $E_{redox}=435 \text{ mV}$				
	Aço	Al Asp	Zn Asp	AlZn Asp	
$E_{rep} \text{ (mV)}$	-730	-630	-810	-1080	
$R_p \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$	2	23	2,6	2,4	
$i_{corr} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	10	0,7	15	10	
$T_x \text{ (}\mu\text{m/ano)}$	100	7	150	100	

FONTE: O autor (2019).

Não foram observados pontos ou regiões com corrosão vermelha no substrato das placas metálicas, seja por análise visual ou mediante os resultados da tabela, ou seja, taxas de corrosão moderadas indicaram a ausência de poros passantes ou capilaridade nas camadas aspergidas.

Depreende-se da literatura técnica pertinente, que os óxidos de zinco e de alumínio formados, impregnaram as trincas, isolando o substrato do meio corrosivo.

Portanto, os produtos oriundos da proteção catódica favorecem a ocorrência do fenômeno da autoproteção. Mas com o passar dos anos, este material que confere este bloqueio mecânico, reduzindo momentaneamente as taxas de corrosão, será consumido, possibilitando o retorno do processo corrosivo.

As amostras revestidas apresentam valores de corrosão bem menores que a taxa de corrosão do aço. Ao comparar as amostras de Zn aspergido e AlZn aspergido, verifica-se que o desempenho da amostra de AlZn aspergido foi melhor que o revestimento de Zn aspergido devido ao fornecimento da proteção catódica ao aço. Em relação ao desempenho corrosivo pode-se prever comportamento idêntico entre as amostras de Zn aspergido e AlZn aspergido, pois os dois estão entre 50 a 80 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Esse intervalo de valores de corrosão está dentro de uma classificação de pouca corrosividade e portanto são similares no desempenho corrosivo quando imerso em um meio agressivo.

Tanto a amostra de Al aspergido quanto a amostra de AlZn aspergido verificou-se que a taxa de corrosão apresentou uma grande diminuição, saindo de um intervalo agressivo (vide QUADRO 20) e entrou no intervalo de pouca corrosividade.

A liga de AlZn aspergido revelou-se que o efeito sinérgico dos metais componentes da liga estão presentes, isto é, a proteção catódica do Zn está atuando pois o potencial de repouso foi o que ficou mais negativo entre as amostras realizadas e somou-se o efeito da proteção por barreira oferecido pelo Al ao apresentar uma taxa de corrosão compatível com um ambiente pouco agressivo.

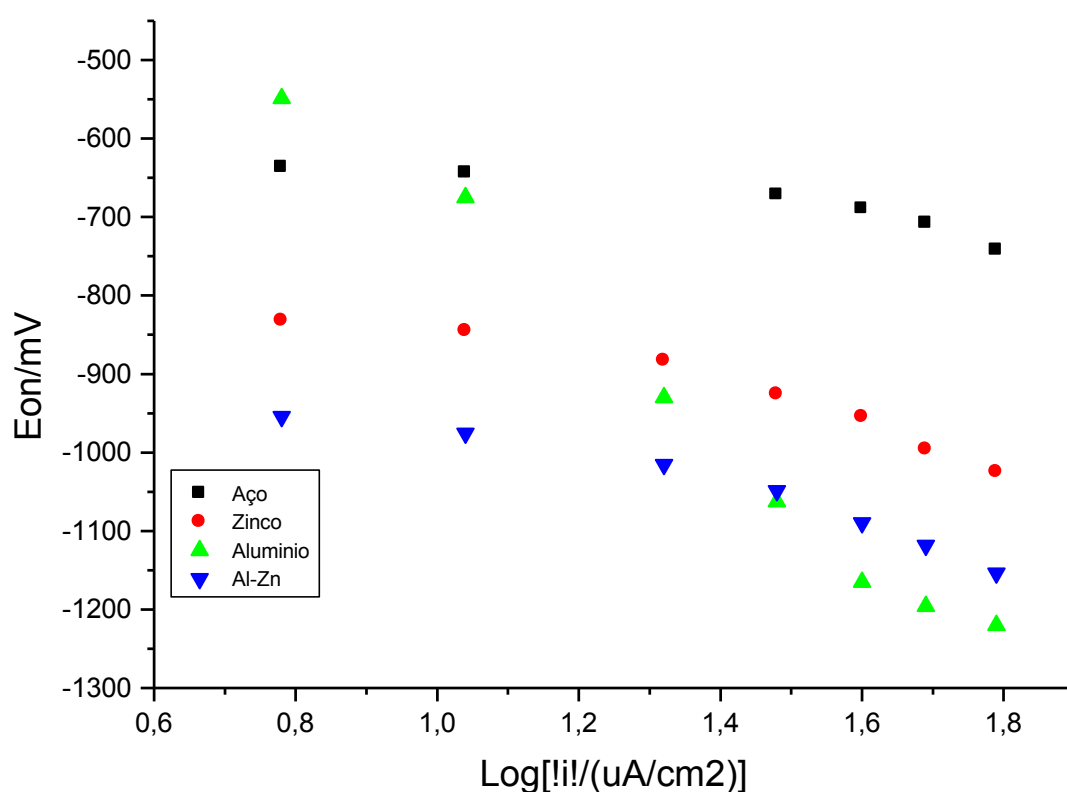
Ao comparar as amostras de alumínio aspergido, verificou-se o grande desempenho da proteção por barreira do alumínio, fazendo com que a amostra de aço com comportamento agressivo (maior que 100 $\mu\text{m}/\text{ano}$) passasse a ter um comportamento não agressivo (menor que 25 $\mu\text{m}/\text{ano}$).

A FIGURA 18 apresenta as correntes e potências experimentais das curvas potenciodinâmicas catódicas: para o aço (pontos pretos), para o zinco (pontos vermelhos), para o alumínio (pontos verdes) e para a liga AlZn (pontos azuis).

Ao analisar a FIGURA 18, verifica-se que as correntes envolvidas nos revestimentos de alumínio são menores que as correntes envolvidas no revestimento de zinco. Isto parece indicar que os revestimentos envolvendo o zinco são menos apassivantes que os revestimentos de alumínio.

Ao analisar a FIGURA 18, verifica-se que nos revestimentos de alumínio os potenciais são mais nobres que os potenciais envolvendo os revestimentos de zinco. Isto parece indicar que os revestimentos de alumínio apresentam melhor aderência que nos revestimentos de zinco, possivelmente pelo fato de existir mais Queda Ôhmica nos revestimentos de alumínio.

FIGURA 18 - RESULTADOS ELETROQUÍMICOS DO AÇO, do Zn ASPERGIDO, do Al ASPERGIDO E DO AlZn ASPERGIDO NO SOLO ER 23 ($p_{\min}=25\Omega\text{ m}$; $\text{pH}=6,67$; $E_{\text{redox}}=435\text{ mV}$, $E_{\text{repAço}}=-730\text{ mV}$)



FONTE: O autor (2019).

Ao analisar a FIGURA 18 e o QUADRO 18, conclui-se que (embora a quantidade de zinco no revestimento seja próxima de 8% vide QUADRO 18), o revestimento de AlZn carrega as características do zinco, exercendo a proteção catódica do zinco sobre o aço e o desempenho catódico da liga AlZn é superior ao desempenho do zinco aspergido.

O zinco aspergido apresenta melhor aderência que a liga AlZn, pois o zinco aspergido apresenta maior Queda Ôhmica, já que seu $E_{rep} = -810$ mV, é mais nobre que o potencial de repouso da liga AlZn ($E_{rep} = -1080$ mV). O zinco aspergido aparenta ser mais poroso que a liga AlZn, pois o zinco aspergido tem 5 mV/ μ A, enquanto que o AlZn tem 3 mV/ μ A, isto é, o deslocamento das reações catódicas no Zn aspergido está mais facilitado que na liga AlZn. Isto parece indicar que a liga AlZn possa ter um tempo de vida maior que o Zn aspergido.

Ainda analisando os materiais novos (antes da exposição ao campo) verifica-se que o revestimento de AlZn foi o que apresentou menor formação de óxido durante o trabalho de aspersão, pois nesta liga vê-se 3% de oxigênio (vide QUADRO 18) já que nos outros revestimentos, verificou-se próximo de 8% de oxigênio (vide QUADRO 18).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação de mestrado estudou-se placas de aço revestidas com zinco, alumínio e com alumínio e zinco, por intermédio da aspersão térmica.

A partir de ensaios físico-químicos e de ensaios eletroquímicos verificou-se que o solo utilizado nesta dissertação (ER 23) pode ser considerado como agressivo (ambiente agressivo).

De forma sucinta, pode-se dizer que o revestimento de AlZn aspergido carrega as características de proteção catódica do zinco e carrega as características de proteção por barreira do alumínio na proteção do aço.

A partir dos ensaios eletroquímicos sobre os materiais submersos no solo ER 23 pode-se dizer que:

- Os potenciais de corrosão da amostra de zinco aspergido e da amostra de Al-Zn aspergido são mais negativos que o potencial de corrosão do aço. Estes valores evidenciam o carácter de proteção catódica oferecido pelo zinco. Também verifica-se que o potencial de corrosão da amostra de alumínio aspergido é mais positivo que o potencial de corrosão do aço. Este valor evidencia o carácter de proteção por barreira oferecido pelo alumínio.

- Ao analisar os parâmetros RPL, icorr e Tx constata-se que o aço apresenta uma grande corrosão quando exposto ao solo ER23, pois a taxa de corrosão foi de 168 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Este valor é considerado como aço em ambiente agressivo. As amostras revestidas apresentam valores de corrosão bem menores que a taxa de corrosão do aço.

- Ao comparar as amostras de Zn aspergido e AlZn aspergido, verifica-se que o desempenho desta última é melhor que o primeiro revestimento devido ao fornecimento da proteção catódica ao aço. Em relação ao desempenho corrosivo pode-se prever comportamento idêntico entre as amostras de Zn aspergido e AlZn aspergido, pois os dois estão entre 50 a 80 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Esse intervalo de valores de corrosão está dentro de uma classificação de pouca corrosividade e, portanto, são similares no desempenho corrosivo quando imerso em um meio agressivo.

- Tanto a amostra de Al aspergido quanto a amostra de AlZn aspergido, apresentam uma grande diminuição da taxa de corrosão, saindo de um intervalo agressivo e entrando no intervalo de pouca corrosividade.

- A liga de AlZn aspergido revelou a existência de efeito sinérgico dos metais componentes da liga, isto é, a proteção catódica do Zn está atuando, pois o potencial de repouso foi o que ficou mais negativo entre as amostras realizadas e somou-se o efeito da proteção por barreira oferecido pelo Al ao apresentar uma taxa de corrosão compatível com um ambiente pouco agressivo.

- Ao analisar a amostra de alumínio aspergido verificou-se o grande desempenho da proteção por barreira desta amostra, fazendo com que a amostra de aço com comportamento agressivo (maior que 100 $\mu\text{m}/\text{ano}$) passasse a ter um comportamento não agressivo (menor que 25 $\mu\text{m}/\text{ano}$). As correntes envolvidas nos revestimentos de alumínio são menores que as correntes envolvidas no revestimento de zinco. Isto parece indicar que os revestimentos envolvendo o alumínio são mais porosos.

- Nos revestimentos de alumínio os potenciais são mais nobres que os potenciais envolvendo os revestimentos de zinco. Isto parece indicar que os revestimentos de alumínio apresentam melhor aderência que nos revestimentos de zinco, possivelmente pelo efeito de mais queda Ohmica nos revestimentos de alumínio.

- Embora a quantidade de zinco no revestimento seja próximo de 8%, o revestimento de AlZn carrega as características do zinco, exercendo a proteção catódica do zinco sobre o aço. Depreende-se que o desempenho catódico da liga AlZn é superior ao desempenho do zinco aspergido.

- O zinco aspergido apresenta melhor aderência que a liga AlZn, pois o zinco aspergido apresenta maior queda ôhmica, já que seu $E_{\text{rep}} = -810 \text{ mV}$ é mais nobre que o potencial de repouso da liga AlZn ($E_{\text{rep}} = -1080 \text{ mV}$). O zinco aspergido aparenta ser mais poroso que a liga AlZn, pois o zinco aspergido tem 5 $\text{mV}/\mu\text{A}$, enquanto que o AlZn tem 3 $\text{mV}/\mu\text{A}$. Isto parece indicar que a liga AlZn possa ter um tempo de vida maior que o Zn aspergido.

As taxas de corrosão foram obtidas por intermédio da resistência de polarização linear. Os valores das taxas de corrosão comprovam que a resistência de polarização linear está confinada na interface metal/solução, pois os valores de corrosão dos metais revestidos estão mais próximos do valor da corrosão do aço e muito distante do valor de corrosão do zinco e do alumínio.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Expor amostras revestidas em meio ambiente natural e verificar os desempenhos com o passar do tempo de exposição.

Estudar revestimentos contendo nióbio por intermédio da aspersão térmica.

Aplicar as misturas ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}+\text{Zn}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}+\text{bentonita}$, $\text{Al}+\text{Zn}+\text{bentonita}$, $\text{Al}+\text{bentonita}$ e $\text{Zn}+\text{bentonita}$) por aspersão térmica estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

Fazer estudo comparativo da aspersão térmica das misturas ($\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}+\text{Zn}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Al}+\text{bentonita}$, $\text{Al}+\text{Zn}+\text{bentonita}$, $\text{Al}+\text{bentonita}$ e $\text{Zn}+\text{bentonita}$).

Diminuir a porcentagem do pó metálico de Zn na liga AlZn e posterior aplicação das misturas pelos processos de aspersão térmica estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

Diminuir a porcentagem do pó metálico de Al na liga AlZn e posterior aplicação das misturas pelos processos de aspersão térmica estudando seu comportamento quanto à corrosão pelo solo.

REFERÊNCIAS

A.J.BARD, **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Marcel Dekker Inc., Vol. II (1985) 53-123.

ABNT **NBR 6457**:1986 – Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.

ABNT **NBR 6457**:1986 – Obtenção da umidade do solo em laboratório.

ABNT **NBR 6508**:1984 – Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica.

ABNT **NBR 7181**:1998 – Solo - Análise granulométrica.

ALINE, M. V. L. **Estudo da corrosão de dutos enterrados em solos contaminados por substâncias químicas**. Dissertação de mestrado no Programa EQ-ANP. Escola de Química da UFRJ. (2005).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements; G59-91. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1990).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel, or cobalt-based alloys; G61-86. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1986).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete; C876-87. **Annual Book of ASTM Standard**, v.04.02, sec.4, p.429-433, 1990.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo, SP. Cengage Learning, 2008.

ASTM 2017 Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods.

ASTM G -51 -77/1984 - Standard test method for measuring pH of soil for use corrosion testing.

BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. – **Electrochemical Methods** – Fundamentals and Applications – John Wiley & Sons Inc: (1980).

BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, Handbook of Thermal Spray Technology, **ASM International**, 2004.

BHUSHAN, B., and GUPTA, B. K., Handbook of Tribology: **Material Coating and Surface Treatments**, McGraw-Hill, New York, 1991.

BOOTH, G. H. Criteria of Soil Aggressiveness toward Buried Metals. **British Corrosion Journal**, may 1967.

BRADFORD, S. **Practical handbook of corrosion control in soils**. Alberta: CASTI publication (2002).

BUTLER, J.T. e MORROW, H. Corrosion performance of thermal sprayed zinc-aluminum alloys. **Report by zinc institute inc.**, New York, (1988), 19p.

CAMARGO, C. Celso de Brasil. **Transmissão de energia elétrica**. Florianópolis, SC: Editora da UFSC, 2006.

CAPUTO, H.P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 7ª Edição. Editora Eletrônica Hera. Rio de Janeiro: LTC (2016).

COSTANZO., F.E. and MCVEY., R.E., Development of the Redox Probe Field Technique – **Corrosion**, Vol. 14, nº6, 1958.

DELAHAY, P., POURBAIX, M. Diagramme potential-pH du zinc. Comportement électrochimique et corrosion du zinc. **C.R. 2ª Reunion du CITCE**, Milan (1950).

EMBRAPA; Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, **Embrapa Solos**, Rio de Janeiro, 1999.

ERICKSON,L.C., HAWTHORNE,H.M., TROCZYNSKI T., Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings, **Wear**, v. 250, nº 1-12, p. 569–575, out. 2001.

FACTOR, M., ROMAN, I., Microhardness as a simple means of estimating relative wear resistance of carbide thermal spray coatings: part 1. Characterization of Cemented carbide coatings, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, nº 4, p. 468-481, dez. 2002.

FACTOR, M., ROMAN, I., Use of micro hardness as a simple means of estimating relative wear resistance of carbide thermal spray coatings: part 2. Wear resistance of cemented carbide coatings, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, nº 4, p. 482-495, dez. 2002.

FACTOR, M., ROMAN, I., Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating Part 1: statistical analysis of microhardness data, **Surface & Coatings Technology**, v. 132, nº 2-3, p.181-193, out. 2000.

FLETCHER, R.K. Zinc & aluminium metal spraying for the prevention of corrosion, Nov. (1986), pp.C14-C16.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois (2003).

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 edição. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.

GIRARD, R. La Prevision de la Corrosivité de Soils. **Corrosion Treatments Protection Finition**, v. 18, n. 2, p. 75-81, 1970.

HORTON, J.B. Alumínium-zinc alloys as sacrificial coatings. In: LEIDHEISER H. Ed. Corrosion control by coatings. Princeton, Science Press, (1978), pp. 59-73.

HOWES, JR., C. P. *Thermal Spraying* Processes, Preparation, Coatings and Applications. **Welding Journal**, AWS, V. 73, No. 4, 1994, pp. 47-51

IEEE STD 837:2002. **Standard for qualifying permanent connections used in substation grounding.**

IRVING, B., et. al., The HVOF Process: The Hottest Topic in the Thermal Spray Industry, **Welding Journal**, July, p.25-30, 1993.

JAMBO, Hermano Cezar Medaber; FÓFANO, Sócrates. **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro, RJ: Editora Ciência Moderna, 2008.

KENNY, E.D. **Estudo do desempenho anticorrosivo de revestimentos de liga zinco-alumínio aplicados sobre o aço carbono**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Outubro de 1993, 119p.

KIBRIA, G. HOSSAIN, M.S. Investigation of geotechnical parameters affecting electrical resistivity of compacted clays – **Journal of geotechnical and geoenvironment engineering**. Texas at Arlington. March (2012).

KIBRIA, Golam. Determination of geotechnical properties of layer soil from resistivity imaging. The university Texas as Arlington, August (2011).

KREYE, H., et.al. Properties and characterization of Thermal Spray Coating, **Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference**, France, p.629-634, 1998.

LABEGALINI, Paulo Roberto et al. **Projetos mecânicos das linhas aéreas de transmissão**. São Paulo, SP: Editora Edgard Bluchter, 1992.

LECLERCQ M., BENSIMON R. Combined paper: new zinc-bases alloy for metallizing. In: **International Thermal Spraying Conference**. 8 Miami. FL. (1976). Proceedings pp 417-429.

Li, C., Yang, G., Ohmori, A., Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings, **Wear**, v. 260, nº 11-12, p. 1166–1172, jun. 2006.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações**, Ed. ARTLIBER, 2001, ISBN 8588098075, 148p.

LIMA, M.M., GODOY, C., MODENESI, P.J., AVELAR-BATISTA, J.C., DAVISON, A., MATTHEWS A., Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings, **Surface & Coatings Technology**, v. 177 –178, p. 489–496, Jan. 2004.

MAPELLI, R. F.; Malfatti, C. F; OLIVEIRA, C. T. Zinco: características e aplicações como elemento no desenvolvimento de tecnologia. **Universidade Feevale**, v. 9, n. 1, ano 13, 2014. Disponível em: http://www.feevale.br/Comum/midias/b00c9f55-9f46-4c22-9312-16c0ffbf0bd4/7_Artigo.pdf. Acesso em: 04 jun. 2020.

MARANHO, O.; **Influência da preparação da Superfície na Aderência de Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica**. Dissertação de Mestrado – Depto. De Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, Outubro de 1996, 126p.

MILITARY STANDARD 2138-A. Metal sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships (**METRIC**), 36p. 1992.

MILITARY STANDARD 2138-A. Metal sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships (**METRIC**), 36p. 1992.

MONTICELLI, Alcir. **Introdução a sistemas de energia elétrica**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE). Nace corrosion engineer's reference book. **Library of congress Number** (1980) 79-67175. Edited by R.S.Treseder. Houston Texas 77084.

NORMA ABNT P-NB-13. [**NBR 6405/1980**]. Rugosidade das Superfícies, p.9, 1980.

NORMA BRASILEIRA, ABNT **NBR 16254-1:2014** – Materiais de aterramento (2014).

NORMA **ISO 8501-1:1988**, Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products – Visual Assessment of Surface Clealiness.

NORMA **NACE N°1 / SSPC-SP 5**, White Metal Blast Cleaning.

NORMA PETROBRAS, **n° 2568**, Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica, Rio de Janeiro, 2003.

NORMA PETROBRAS, **n° 2568**, Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica, Rio de Janeiro, (2003).

NORMA PETROBRAS, **n° 2568**, Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica, Rio de Janeiro, 2003.

PANOSIAN, Z., Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão, **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Florianópolis. 2001.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. Manual: **Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, V. I, 1ª Edição, São Paulo, 1993, 280p.

PAREDES, R. S. C. **Estudo de Revestimentos de Alumínio depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha**. Tese de Doutorado – Depto. de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 1998, 246p.

R. KNIGHT and R.W. SMITH, Thermal Spray Forming of Materials, Powder Metal Technologies and Applications, Vol 7, **ASM Handbook**, **ASM International**, 1998, p 408–419.

ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p 1915-1923, 2004.

RUMP, H. H. Determinação de cloretos no solo através do **Laboratory manual for the examination of water waste water and soil** (1988).

SARAC, P.B. As ligas de zinco-alumínio: propriedades e aplicações. **Revista ABIFA**, p. 38-40, 2018. Disponível em: <https://www.abifa.org.br/revista6/index.html#p=39>. Acesso em: 04 jun. 2020.

SERRA, E.T. **Corrosão e proteção anticorrosive dos metais no solo**. CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica. Rio de Janeiro (2006).

SHACKELFORD, James F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**; tradução Daniel Vieira; revisão técnica Nilson C. Cruz. São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHAW, A. B., MORAN, P. J.; Corrosion/85 - **The International Corrosion Forum Devoted Exclusive to the Protection and Performance of Materials**, Boston, USA. 1985.

SHOWAK, W. e DUNBAR, S.R. Microstructure of zinc and zinc alloys. In **Metal Handbook 8th Ed.** (7) Metals Park, ASM, (1973), pp. 335-340.

SILVA, J. M.; BRASIL, S. L. D. C.; Corr. Prot. Mater. 2009, 29, 1.

SILVA, J.M., FRIEDRICH, J., TERSARIOL. L.H. Determinação da acidez total em solos e classificação da sua agressividade na corrosão de materiais metálicos pelo solo. **LATINCORR 2006** (26º Congresso Brasileiro de Corrosão). Maio (2006).

SMITH, R.W. and FAST, R.D., The Future of Thermal Spray Technology, **Welding Journal**, July, p. 43-50, 1994.

STARKEY, R. L; WIGHT, K. M. Anaerobic Corrosion of Iron in Soil. In: INVERSION, W. P. Tests in Soils, cap. 21. **Handbook of Corrosion Testing and Evaluation**. New York: ed. W. H. Ailor, John Wiley and Sons, 1971.

STRATFULL R.F. – A new Test for Estimation Soil Corrosivity Based on Investigation of Metal Highway Curvets, **Corrosion** Vol. 17 no. 10, 1961.

TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., “Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures”, **Chinica Pura ed Applicata**, v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59 (1972).

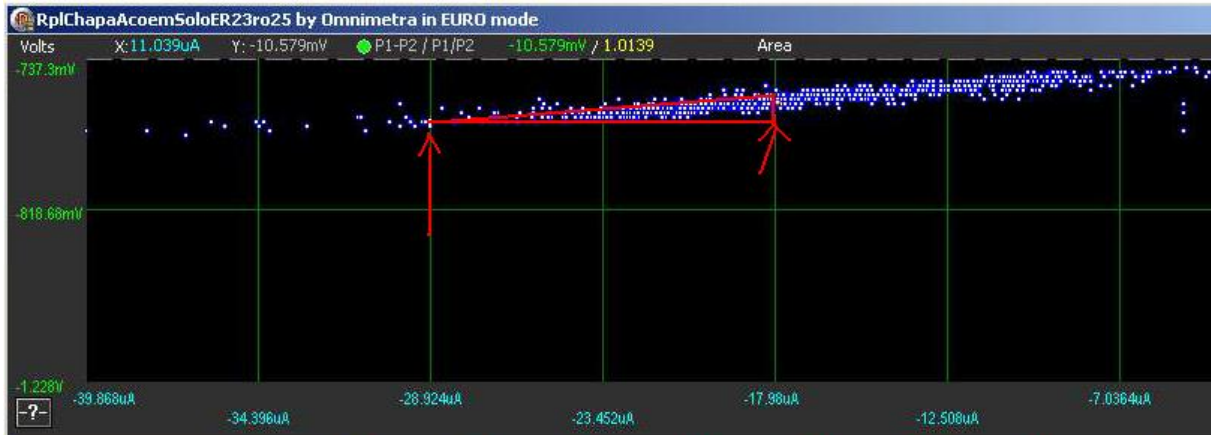
VAN VLACK, Lawrence Hall. **Princípios de ciência dos materiais**; tradução Luiz Paulo Camargo Ferrão. 17ª reimpressão. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2008.

VETTER K.J. – **Electrochemical Kinetics** – Theoretical and Experimental Aspects – Academic Press Inc. New York (1967).

Yuping, W., Pinghua, L., Chenglin, C., Zehua, W., Ming, C., Junhua, H., Cavitation erosion characteristics of a Fe–Cr–Si–B–Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray, **Materials Letter**, v. 61, nº 8-9, p. 1867-1872, 2007.

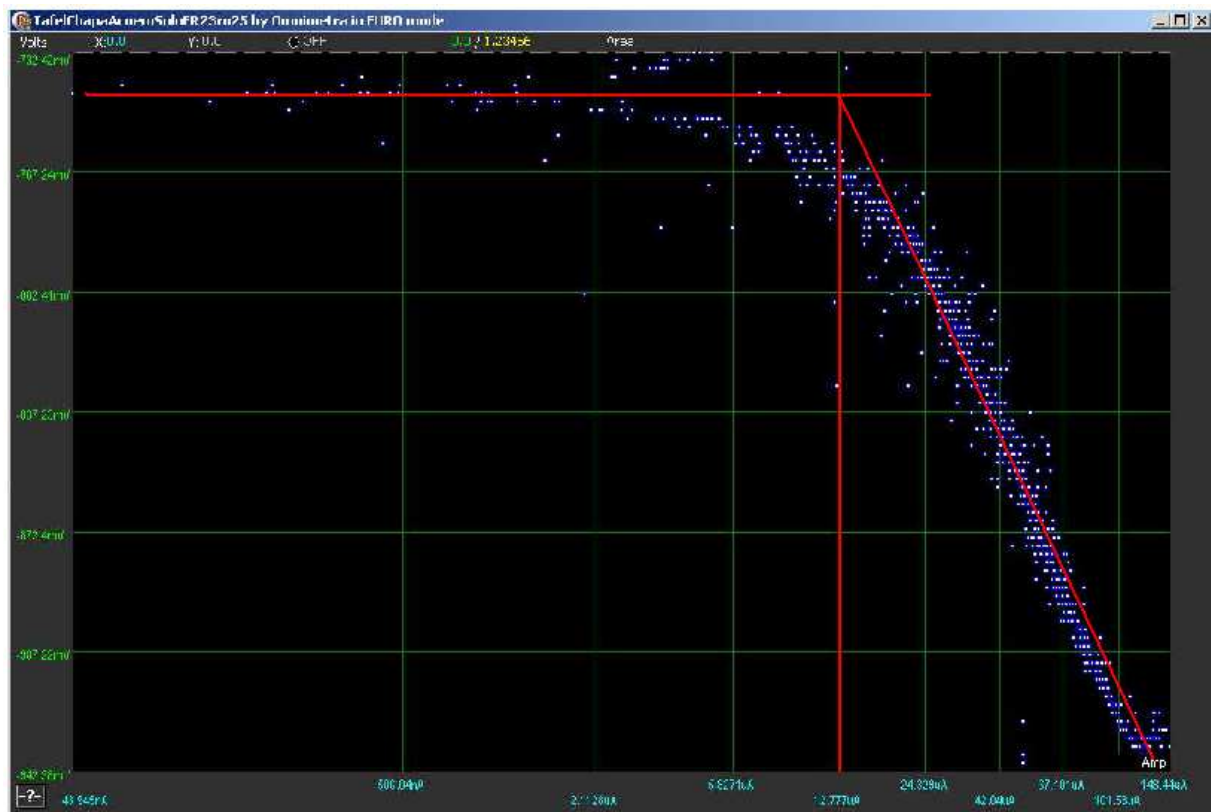
APÊNDICE 1 – OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR DO AÇO NOVO EM SOLO ER 23

(pH=6,92; $\rho_{\min}=25 \Omega\text{m}$; $E_{\text{redox}}=435 \text{ mV}$) com $E_{\text{rep}}=-730 \text{ mV}$ com 5 minutos de estabilização.



Sendo:

$$R_{pl} = \frac{10 \text{ mV}}{10 \mu\text{A}} = 1 \frac{10^{-3} \text{ V}}{10^{-6} \text{ A}} = 1000 \Omega\text{cm}^2 = 1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2 \quad (..)$$



Obtenção da corrente de corrosão do aço novo em solo ER 23 (pH=6,92; $\rho_{\min}=25 \Omega\text{m}$; $E_{\text{redox}}=435 \text{ mV}$) com $E_{\text{rep}}=-730 \text{ mV}$ com 5 minutos de estabilização.

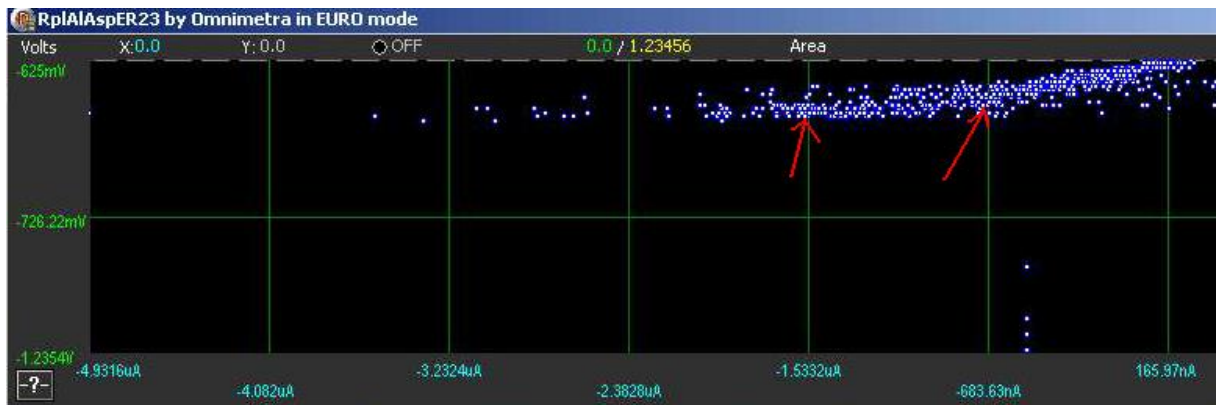
Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de estabilidade ou de corrente externa zero tem-se a corrente de corrosão, no caso da Figura acima a corrente foi de $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$$T_x = \frac{i_{\text{corr}} \cdot 10 \mu\text{A} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{ano} \cdot 7,14 \text{g} \cdot 1\text{A}} = \frac{12 \cdot 10 \mu\text{m}}{7,14 \text{ano}} 10 = \frac{168 \mu\text{m}}{\text{ano}} \dots\dots\dots (..)$$

Valores de potencial e corrente extraído da Figura anterior sobre a Tafel do Aço em solo ER 23 saturado com água.

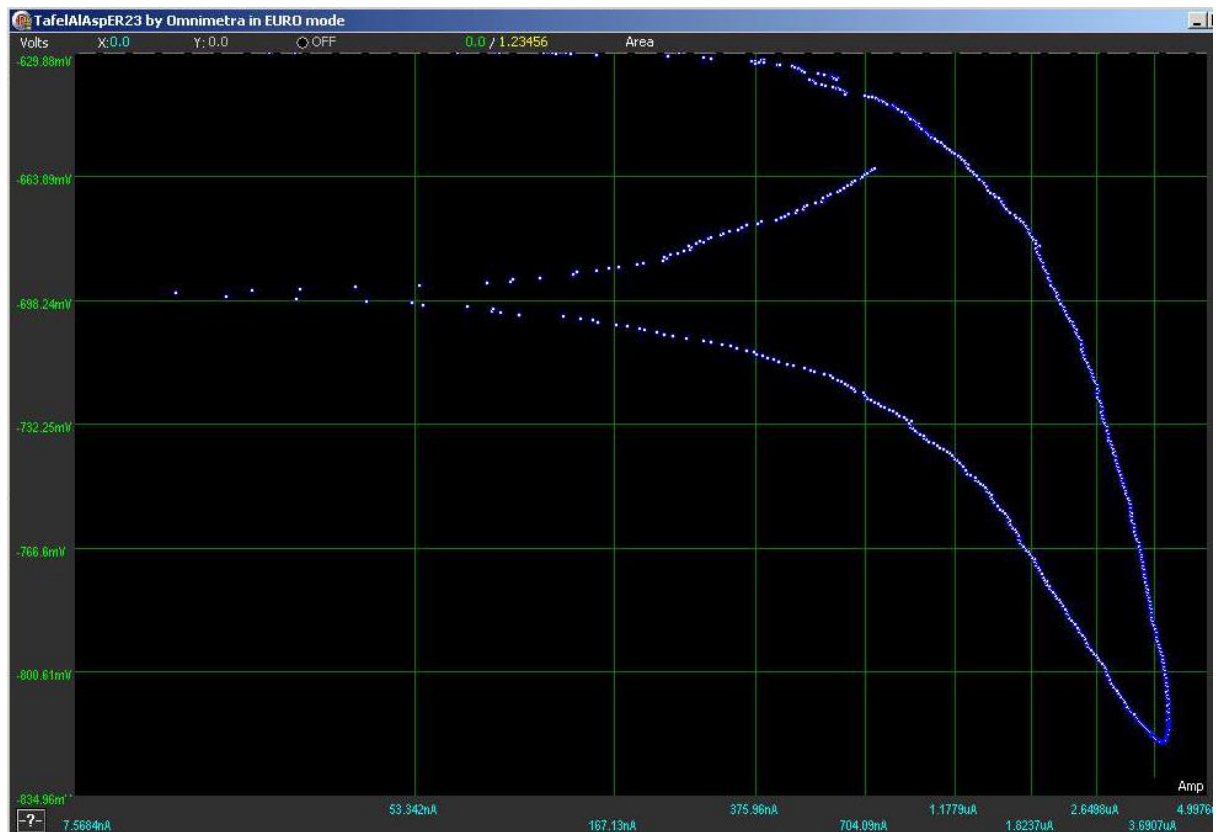
E/mV	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
-750	5
-763	12
-785	20
-811	31
-870	57
-905	80
-935	114

Alumínio aspergido novo em solo ER 23 (pH=6,92; $\rho_{\min}=25 \Omega\text{m}$; $E_{\text{redox}}=435 \text{ mV}$) com $E_{\text{rep}}=-630 \text{ mV}$ com 5 minutos de estabilização.



Sendo:

$$R_{pl} = \frac{10 \text{ mV}}{1 \mu\text{A}} = 10 \frac{10^{-3} \text{ V}}{10^{-6} \text{ A}} = 10000 \Omega \text{ cm}^2 = 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 \quad (...)$$



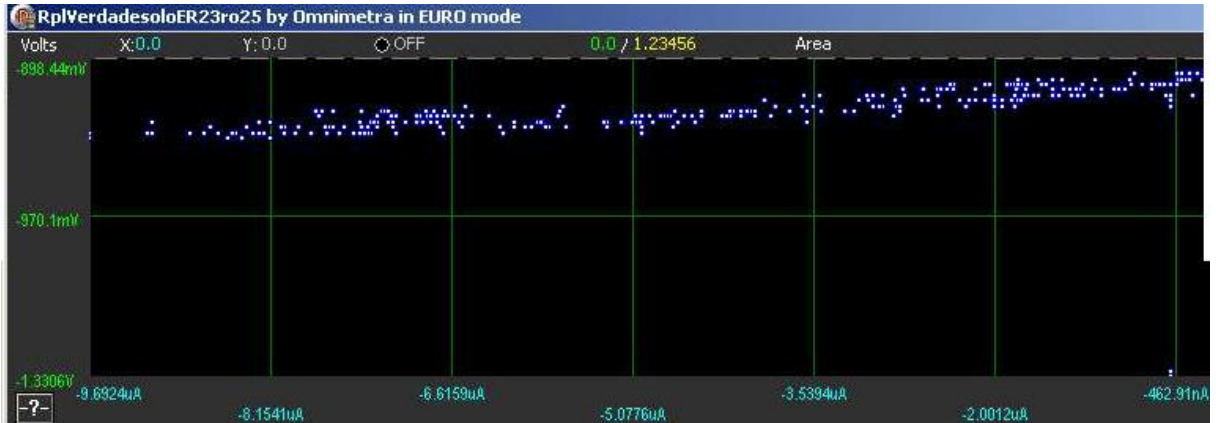
Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de estabilidade ou de corrente externa zero tem-se a corrente de corrosão, no caso da Figura acima a corrente foi de 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$$T_x = \frac{i_{corr} \cdot 10 \mu\text{A} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{ano} \cdot 7,14 \text{g} \cdot 1\text{A}} = \frac{0,7 \cdot 10 \mu\text{m}}{7,14 \text{ano}} 10 = \frac{10 \mu\text{m}}{\text{ano}} \dots\dots\dots (...)$$

Valores de potencial e corrente extraído da Figura anterior sobre a Tafel do Alumínio aspergido novo em solo ER 23 saturado com água.

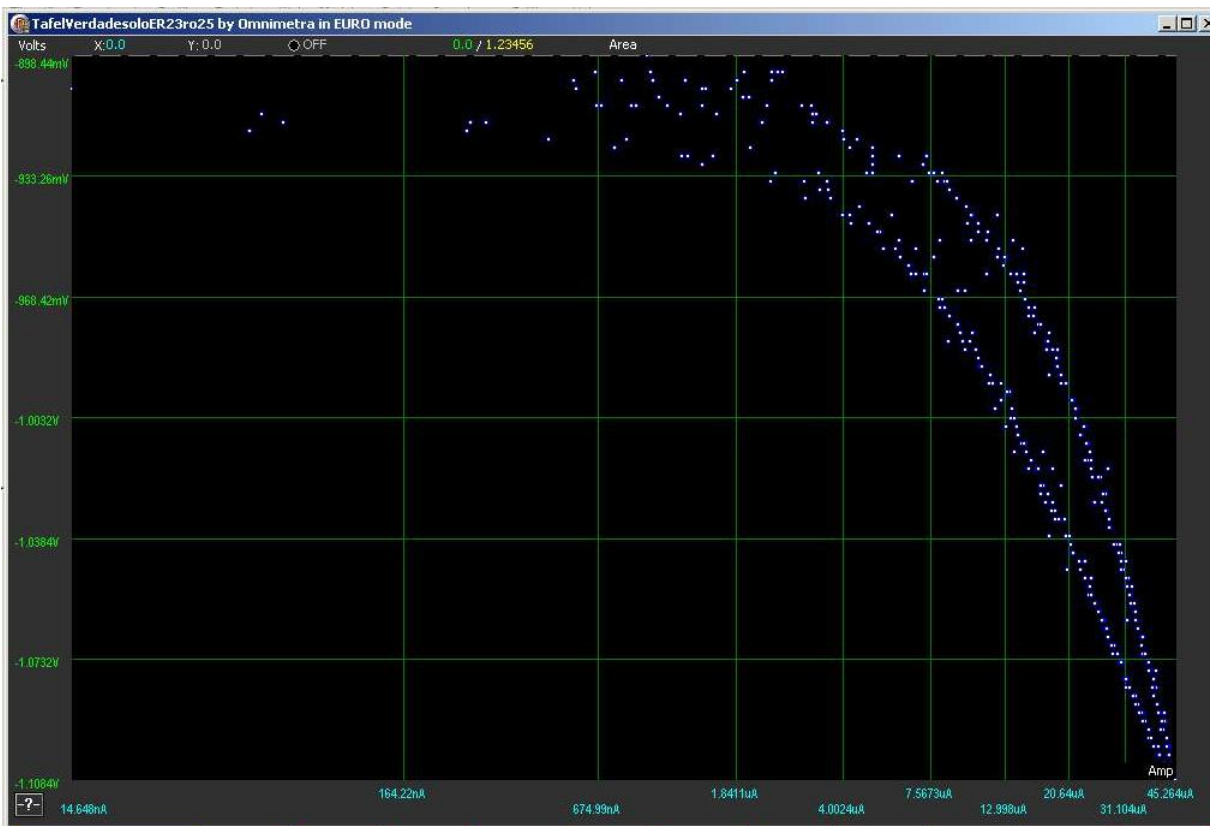
E/mV Curva esquerda	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E/mV Curva direita	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
-713	0,2	-636	0,2
-727	0,7	-647	0,7
-755	1,4	-680	1,8
-782	2,2	-722	2,7
-810	3,2	-762	3,3
-822	3,5	-800	3,8
-830	4	-827	4,3

Zinco aspergido novo em solo ER 23 (pH=6,92; $\rho_{\min}=25 \Omega\text{m}$; $E_{\text{redox}}=435 \text{ mV}$) com $E_{\text{rep}}=-810 \text{ mV}$ com 5 minutos de estabilização.



Sendo:

$$R_{pl} = \frac{12 \text{ mV}}{3 \mu\text{A}} = 4 \frac{10^{-3} \text{ V}}{10^{-6} \text{ A}} = 4000 \Omega \text{ cm}^2 = 4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2 \quad (...)$$



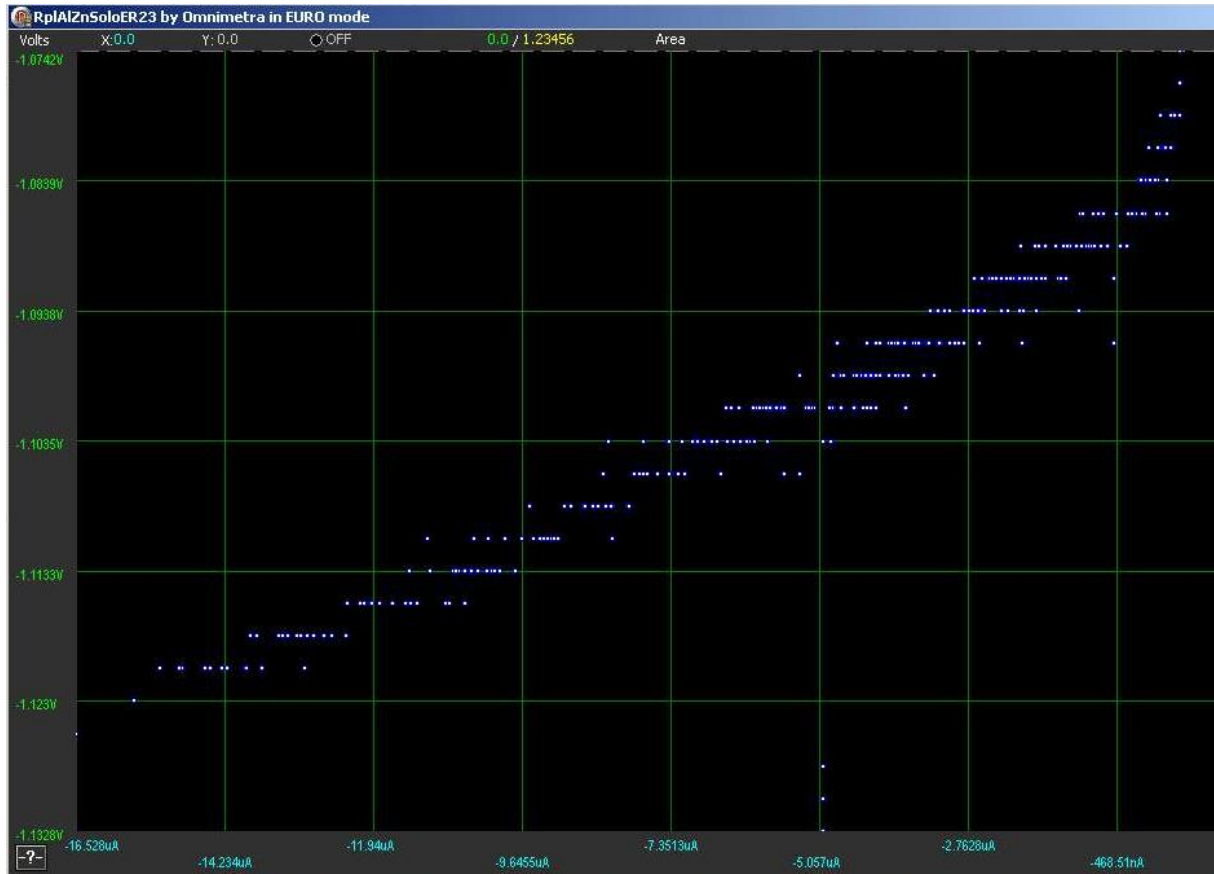
Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de estabilidade ou de corrente externa zero tem-se a corrente de corrosão, no caso da Figura acima a corrente foi de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$$T_x = \frac{i_{corr} \cdot 10 \mu\text{A} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{ano} \cdot 7,14 \text{ g} \cdot 1 \text{ A}} = \frac{4 \cdot 10 \mu\text{m}}{7,14 \text{ ano}} \cdot 10 = \frac{56 \mu\text{m}}{\text{ano}} \dots\dots\dots (...)$$

Valores de potencial e corrente extraído da Figura anterior sobre a Tafel do zinco aspergido novo em solo ER 23 saturado com água.

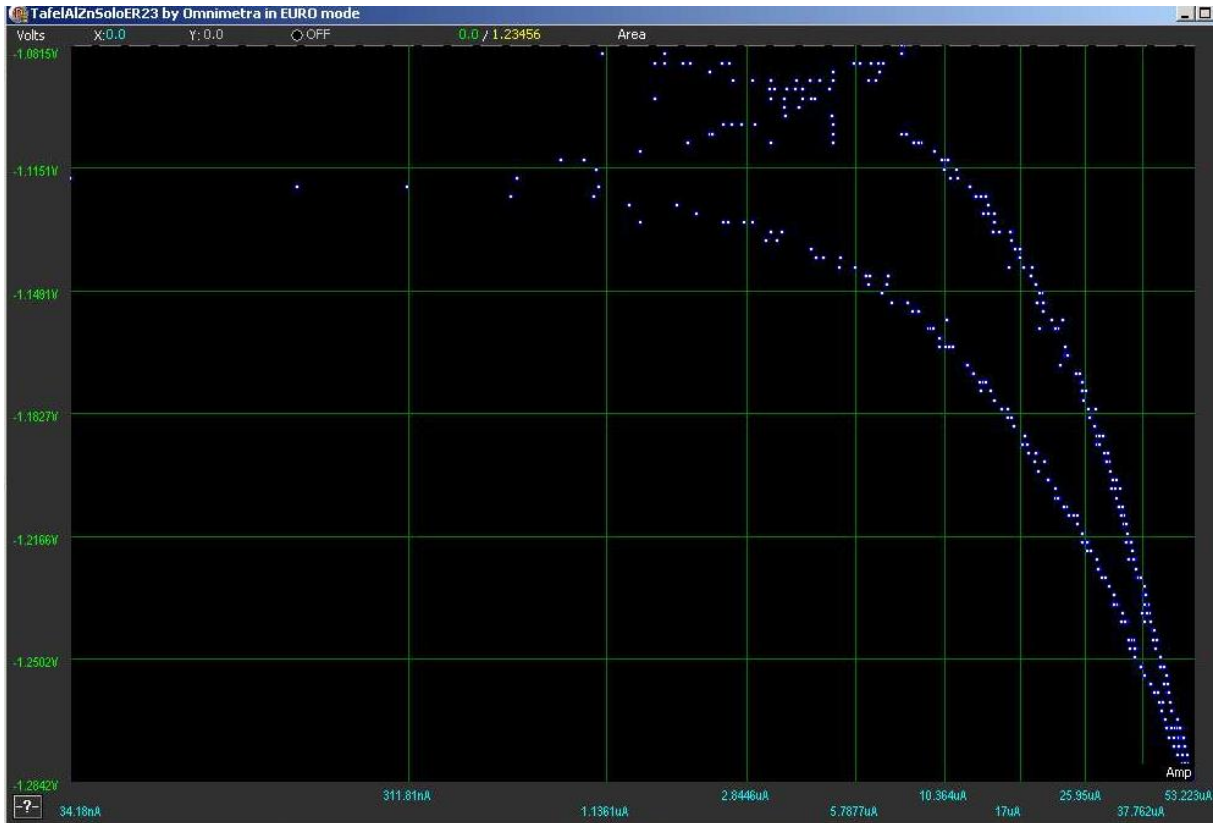
E/mV Curva esquerda	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E/mV Curva direita	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
-918	0,3	-902	0,7
-932	2,4	-922	4
-962	7,2	-950	12
-1000	13,3	-1000	21
-1040	21	-1040	29
-1070	30	-1075	37
-1100	40	-1100	43

AlZn aspergido novo em solo ER 23 (pH=6,92; $p_{min}=25 \Omega m$; $E_{redox}=435 \text{ mV}$) com $E_{rep}=-1080 \text{ mV}$ com 5 minutos de estabilização.



Sendo:

$$R_{pl} = \frac{10 \text{ mV}}{5 \mu A} = 2 \frac{10^{-3} V}{10^{-6} A} = 2000 \Omega cm^2 = 2 k\Omega cm^2 \quad (...)$$



Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de estabilidade ou de corrente externa zero tem-se a corrente de corrosão, no caso da Figura acima a corrente foi de 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$$T_x = \frac{i_{corr} \cdot 10 \mu\text{A} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{ano} \cdot 7,14 \text{g} \cdot 1\text{A}} = \frac{6 \cdot 10 \mu\text{m}}{7,14 \text{ano}} \cdot 10 = \frac{84 \mu\text{m}}{\text{ano}} \dots\dots\dots (..)$$

Valores de potencial e corrente extraído da Figura anterior sobre a Tafel do AlZn aspergido novo em solo ER 23 saturado com água.

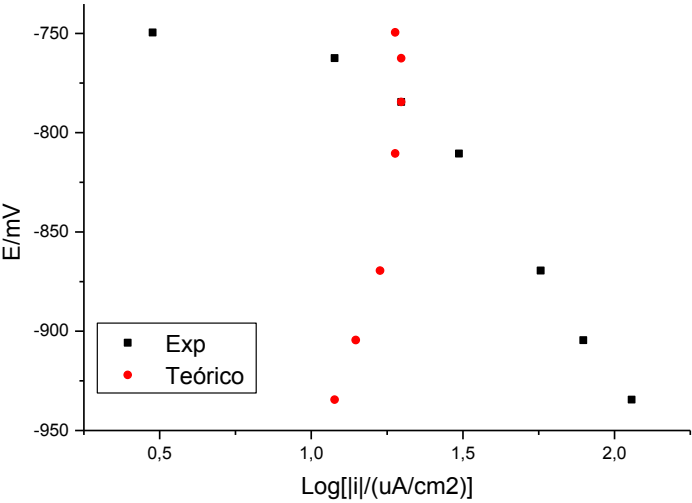
E/mV	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E/mV	i/($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Curva esquerda		Curva direita	
-1120	0,6	-1080	2
-1130	2,8	-1100	8

pH=6,67			Erep=-730mV		romin=250hmm		Experimento		Fórmula							
			corrente	potencial			corrente	total					quadrado	da		
Parâmetros da reação de oxidação do aço			impressa	medido em	ia	iL	ic1	ic2	corrente	teórica	diferença		logiexp	iteorico	logiteorico	
min	fia	max	3	-750	2,301	25,000	0,000	2,718	19,981	288,3456		0,48	19,00	1,28		
-1500	-800	-500	12	-763	1,853	25,000	0,000	3,029	20,118	65,9012		1,08	20,00	1,30		
min	ba	max	20	-785	1,284	25,000	0,000	3,639	20,077	0,0059		1,30	20,00	1,30		
20	60	60	31	-811	0,832	25,000	0,000	4,519	19,648	128,8607		1,49	19,00	1,28		
			57	-870	0,311	25,000	0,000	7,389	17,300	1576,1265		1,76	17,00	1,23		
Parâmetros da reação de redução do Oxigênio			80	-905	0,174	25,000	0,000	9,891	14,935	4233,4781		1,90	14,00	1,15		
min	fic1	max	114	-935	0,105	25,000	0,000	12,701	12,194	10364,5066		2,06	12,00	1,08		
-900	600	-350			#####	25,000	0,028	0,005	-617412,661	#####		#NÚM!	13,00	1,11		
min	bc1	max			#####	25,000	0,028	0,005	-617412,661	#####		#NÚM!	14,00	1,15		
20	60	60														
min	iL	max														
10	25	100														
Parâmetros da reação de evolução do Hidrogênio																
min	fic2	max														
-900	-630	-350														
min	bc2	max														
20	120	120														

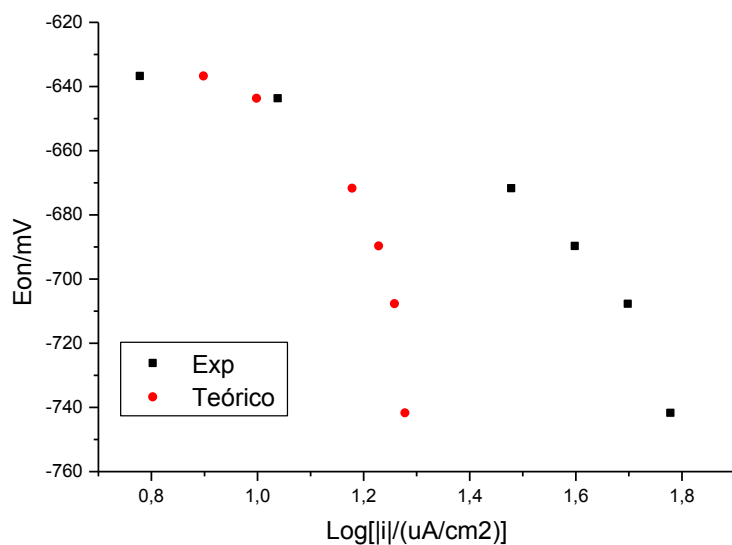
[illegible]

Aço novo em solo ER 23 (pH=6,92; pmin=25 Ωm; Eredox=435 mV) com Erep=-730 mV com 5 minutos de estabilização (resultados obtidos pela galvanostatica com Queda Ôhmica, potenciais Eoff).

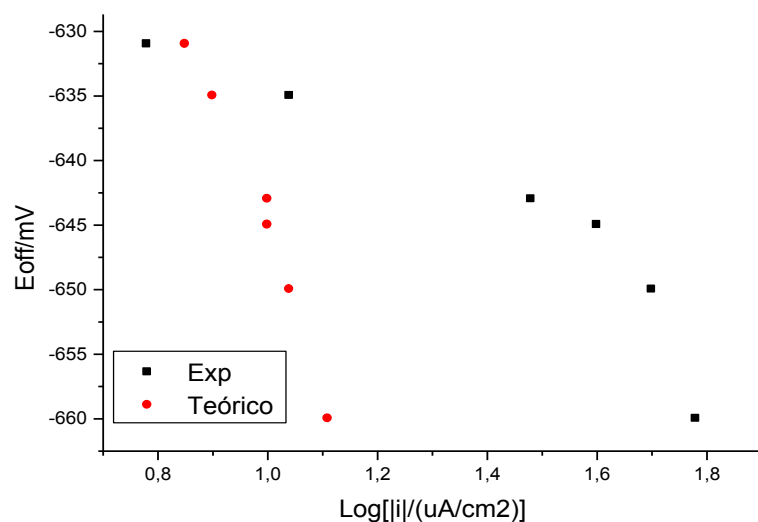
pH=6,67 Erep=-730mV romin=25Ohmm			Experimento		Fórmula									
Parâmetros da reação de oxidação do aço			corrente impressa	potencial medido em	ia	iL	ic1	ic2	corrente total teórica	quadrado da diferença	logiexp	iteorico	logiteorico	
min	fia	max	6	-631	16,721	25,000	0,000	1,008	7,271	1,6145	0,78	7,00	0,85	
-1500	-800	-500	11	-635	15,643	25,000	0,000	1,043	8,315	7,2102	1,04	8,00	0,90	
min	ba	max	21	#####	#####	25,000	0,028	0,005	-617412,661	#####	1,32	#NÚM!	#NÚM!	
20	60	60	30	-643	13,690	25,000	0,000	1,114	10,196	392,2156	1,48	10,00	1,00	
			40	-645	13,241	25,000	0,000	1,133	10,626	862,8525	1,60	11,00	1,04	
			50	-650	12,182	25,000	0,000	1,181	11,636	1471,7854	1,70	12,00	1,08	
			60	-660	10,312	25,000	0,000	1,284	13,404	2171,2137	1,78	13,00	1,11	
Parâmetros da reação de redução do Oxigênio					#####	25,000	0,028	0,005	-617412,661	#####	#NÚM!	13,00	1,11	
min	fic1	max			#####	25,000	0,028	0,005	-617412,661	#####	#NÚM!	14,00	1,15	
-900	600	-350												
min	bc1	max												
20	60	60												
min	iL	max												
10	25	100												
Parâmetros da reação de evolução do Hidrogênio														
min	fic2	max												
-900	-630	-350												
min	bc2	max												
20	120	120												



Aço em solo ER23 p=25Ωm; pH=6,67; Eredox=435 mV, ErepAço=-730 mV (resultados obtidos pela voltametria).



Aço em solo ER23 $\rho=25\Omega\text{m}$; $\text{pH}=6,67$; $E_{\text{redox}}=435\text{ mV}$, $E_{\text{repAço}}=-730\text{ mV}$ (galvanostatica com Queda Ôhmica, E_{on}).



Aço em solo ER23 $\rho=25\Omega\text{m}$; $\text{pH}=6,67$; $E_{\text{redox}}=435\text{ mV}$, $E_{\text{repAço}}=-730\text{ mV}$ (resultados obtidos pela galvanostatica com Queda Ôhmica, potenciais E_{off}).